

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EXTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE PETRÓLEO E DE
METAIS PESADOS EM ÁGUAS PRODUZIDAS
USANDO O SISTEMA MDIF COM UMA MISTURA
DE QAV E ÓLEO DE COCO COMO EXTRATANTE**

ANA KARLA COSTA DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo

Coorientadora: Prof^a Dr^a Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa

NATAL/RN

MAIO/2009

ANA KARLA COSTA DE OLIVEIRA

**EXTRAÇÃO SIMULTÂNEA DE PETRÓLEO E DE
METAIS PESADOS EM ÁGUAS PRODUZIDAS USANDO
O SISTEMA MDIF COM UMA MISTURA DE QAV E
ÓLEO DE COCO COMO EXTRATANTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Professor Dr. João Bosco de Araújo Paulo e Coorientação da Professora Dr. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.

NATAL/RN

MAIO/2009

Divisão de Serviços Técnicos
Catalogação da Publicação na Fonte.
UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Oliveira, Ana Karla Costa de.

Extração simultânea de petróleo e de metais pesados em águas produzidas usando o sistema MDIF com uma mistura de QAV e óleo de coco como extratante / Ana Karla Costa de Oliveira. – Natal, RN, 2009. 100 f.

Orientadora: João Bosco de Araújo Paulo.

Co-orientadora: Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Extração líquido-líquido – Dissertação. 2. Extratantes não-convencionais – Dissertação. 3. Óleos vegetais – Dissertação. 4. Metais pesados – Dissertação. I. Paulo, João Bosco de Araújo. II. Sousa, Elisa Maria Bittencourt Dutra de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.061.35(043.3)

ANA KARLA COSTA DE OLIVEIRA

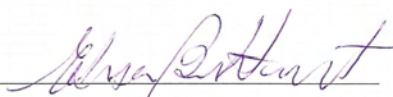
Extração Simultânea de Petróleo e de Metais Pesados em Águas Produzidas Usando o Sistema MDIF com uma Mistura de QAV e Óleo de Coco como Extratante

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

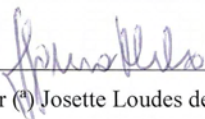
Aprovado (a) em 29/ 05/2009



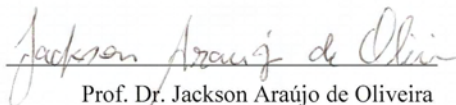
Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo
Orientador(a) – UFRN



Prof.ª Dr.ª Elisa Maria Bittencourt Dutra Sousa
Coorientadora - UFRN



Prof.ª Dr.ª Josette Loudes de Sousa Melo
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Jackson Araújo de Oliveira
Membro Interno - UFRN



Dr. Wilaci Eutrópio Fernandes Júnior
Membro Externo - PETROBRAS

OLIVEIRA, Ana Karla Costa de Oliveira – Extração Simultânea de Petróleo e de Metais Pesados em Águas Produzidas usando o Sistema MDIF com uma Mistura de QAV e Óleo de Coco como Extratante. Dissertação do Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de Concentração: Processos de Separação e Meio-Ambiente.

Orientador: **Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo.**

Coorientadora: **Prof^a Dra Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.**

Resumo: Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Dentre os seus contaminantes encontram-se os metais pesados e o petróleo, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor. Atualmente, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter uma utilização industrial mais nobre para os óleos vegetais. Diante disto, o trabalho consistiu no isolamento dos ácidos graxos do óleo de coco a partir de três rotas: hidrólise alcalina, hidrólise ácida e método folch para utilização destes como extratantes, assim como o óleo de coco *in natura*. Neste contexto, foi realizado um estudo sistemático da extração de metais pesados e petróleo verificando-se o comportamento de complexação e separação tanto em ensaios de bancada, como fazendo uso do protótipo de Laboratório do Misturador-decantador à Inversão de Fases (MDIF) para tratar as águas de produção. As melhores porcentagens de eficiência de extração obtidas foram 83,5% para Cd, 77,0% para Pb, 65,5% para Ni e 84,0% para petróleo utilizando-se óleo de coco como extratante.

Palavras Chaves: Extração líquido-líquido; Extratantes não-convencionais; Óleos Vegetais; Metais pesados.

BANCA EXAMINADORA E DATA DA DISSERTAÇÃO : 29/05/2009

Presidente : Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo (DEQ-UFRN)

Membros: Prof^a. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (DEQ-UFRN)

Dr. Wilaci Eutrópio Fernandes Jr. (PETROBRAS)

Prof^a Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo (DEQ-UFRN)

Prof. Dr. Jackson Araújo de Oliveira (DEQ-UFRN)

ABSTRACT

OLIVEIRA, Ana Karla de Oliveira Costa - Simultaneous Extraction of Oil and heavy metals from produced water: use of the apparatus MDIF and coconut oil and its derivatives as Extratantes. Program of Master degree of Chemical Engineering – UFRN – Natal/RN – Brazil. Areas of Concentration: Separation Processes and the Environment.

Orientador: **Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo.**

Coorientadora: **Prof^a Dra Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa.**

Actually, studies are being conducted in order to obtain an important industrial use for vegetable oils. Among the various wastewaters generated in the petroleum industry, are the waters of production which are complex mixtures of inorganic and organic materials, suspended and dissolved. Among the contaminants are the heavy metals and oil, whose concentration in these effluents may exceed the limits allowed by environmental legislation. This work investigate the process of isolation of fatty acids from natural coconut oil and the process of complexation of heavy metals into waters of production using coconut oil as complexant agent. In this context, it was made a systematic study of extraction of heavy metals and oil simultaneously. The behavior of complexation and separation was evaluated using both separation funnels and laboratory prototype of a mixer-settler based on inversion phases (MDIF). The best efficiency of extraction percentages obtained were 83.5% for Cd, 77% for Pb, 65% for Ni and 84% for oil.

Keywords: Liquid-liquid extraction, non-conventional extractantes; vegetable oils; heavy metals.

BANCA EXAMINADORA E DATA DA DISSERTAÇÃO : 29/05/2009

Presidente : Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo (DEQ-UFRN)

Membros: Prof^a. Dra. Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa (DEQ-UFRN)

Dr. Wilaci Eutrópio Fernandes Jr. (PETROBRAS)

Prof^a Dra. Josette Lourdes de Sousa Melo (DEQ-UFRN)

Prof. Dr. Jackson Araújo de Oliveira (DEQ-UFRN)

Dedicatória

À Kaline Miranda de Araújo por seus planos e projetos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares e amigos.

A meu João Pedro, minha única razão de viver.

Ao professor João Bosco de Araújo Paulo e à professora prof^a Elisa Maria Bittencourt Dutra de Sousa pelo apoio dado no decorrer do trabalho.

Aos integrantes dos laboratórios de Materiais, Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade, Supercrítica e Biodiesel e de Alimentos pela amizade e ajuda emocional e física.

Aos companheiros de trabalho Magna Angélica, Tyrone, Batista, Eusamar Coelho e Francisco de Assis pela labuta diária.

Em especial, aos amigos Anita Lima, Magna Angélica, Uliana Karina, Elisângela Galvão, Bruno Sousa, Igor Medeiros, Giselle, Nila, Ricardo, Josilma e Pauliana que sempre estavam disponíveis a uma palavra de apoio.

Às Professoras Fátima Medeiros e Josette Lourdes por todo incentivo como educadoras e amigas; Ao atual coordenador da Pós-Graduação de Engenharia Química Jackson Oliveira.

Em especial à ex- Coordenadora da Pós-Graduação de Engenharia Química, Ana Lúcia da Mata por ser a responsável pela agilidade no andamento dos trabalhos.

A Wilaci Eutrópio Fernandes Jr, por todos os conhecimentos transmitidos e por seu grande caráter e profissionalismo.

Ao amigo Aristides Felipe Santiago Júnior e Tiago Oliveira pelas alegrias diárias.

Aos amigos Gustavo Medeiros por sua grande ajuda, sem esquecer de Norberto Araújo, Patrícia Ledo, Lenita, Ana Paula e, com carinho, à Emiliane Batista, por trilhar os caminhos difíceis de execução deste trabalho.

Aos amigos da química, pelo apoio dado durante as aulas e pelas palavras de amizade.

À Livinha, minha amiga coração de ouro e Ao amigo Fábio Teixeira por todos os seus ensinamentos profissionais e de vida.

A seu Francisco Duarte e Almira Duarte, por sua grande ajuda, com certeza, sem vocês e seu carinho de “pais”, eu não teria suportado.

ÍNDICE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introdução Geral | 1 |
| 1.1 | Considerações iniciais | 2 |
| 1.2 | Justificativa e Relevância | 3 |
| 1.3 | Objetivos | 5 |
| 2 | Aspectos Teóricos | 7 |
| 2.1 | Lipídios | 8 |
| 2.2 | Óleos e Gorduras | 9 |
| 2.3 | Óleo de Coco | 9 |
| 2.4 | Ácidos Graxos | 11 |
| 2.5 | Água de Produção | 13 |
| 2.6 | Metais Pesados | 15 |
| 2.7 | Extração líquido-líquido | 18 |
| 2.8 | Misturador-Decantador à Inversão de Fases | 21 |
| 3 | Estado da Arte | 30 |
| 3.1 | Estudos sobre ácidos carboxílicos | 30 |
| 3.2 | Estudos no Misturador- Decantador à Inversão de Fases | 31 |
| 3.3 | Pesquisas Realizadas com Óleos Vegetais | 32 |
| 4 | Materiais e Métodos | 34 |
| 4.1 | ETAPA I – Preparo da matéria-prima | 36 |
| 4.2 | ETAPA II – Caracterização físico -química das substâncias envolvidas no sistema de separação (complexação) dos metais | 36 |
| 4.3 | ETAPAI II – Execução de Rotas de Extração dos ácidos graxos, a partir do óleo de coco | 37 |
| 4.4 | ETAPA IV– Testes de bancada | 48 |
| 4.5 | ETAPA V - Testes de complexação dos metais no MDIF | 52 |
| 5 | Resultados e Discussões | 61 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.1 | Coleta da matéria -prima | 61 |
| 5.2 | Resultados das análises físico-químicas das fases líquidas envolvidas no sistema estudado | 62 |
| 5.3 | resultados da rotas de extração dos ácidos graxos a partir do óleo de cocO | 64 |
| 5.4 | Resultados dos experimentos de bancada | 73 |
| 5.5 | Resultados dos testes do MDIF | 79 |
| 6 | Conclusões | 91 |
| 7 | Referências bibliográficas | 94 |
| | ANEXOS | 101 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 2.1 | Fórmula Estrutural dos triglicerídios | 9 |
| Figura 2.2 | Princípio de funcionamento do misturador-decantador à inversão de fases | 23 |
| Figura 2.3 | Esquema geral do MDIF | 24 |
| Figura .2.4 | Mecanismos de formação de gotas e tamanho de gotas para diferentes velocidades | 26 |
| Figura .2.5 | Comparação entre os dois regimes hidrodinâmico: (a) regime de leito relaxado; e (b) regime de leito denso. | 27 |
| Figura 4.1 | Etapas do Projeto | 35 |
| Figura 4.2 | Esquema geral do processo de hidrólise | 37 |
| Figura 4.3 | Sistema de saponificação utilizando-se manta aquecedora | 39 |
| Figura 4.4 | Detalhe da separação das fases – orgânico (fase superior) e glicerol (fase inferior) | 39 |
| Figura 4.5 | Fases líquidas em um dos tubos do extrator sohxlet | 42 |
| Figura 4.6 | Fluxograma do processo de hidrólise alcalina | 42 |
| Figura 4.7 | Fluxograma do processo da hidrólise ácida | 44 |
| Figura 4.8 | Incubadora onde o material é agitado por 2 horas | 46 |
| Figura 4.9 | Etapas de evaporação do solvente em rotavapor | 46 |
| Figura 4.10 | Fluxograma do processo Folch modificado | 47 |
| Figura 4.11 | Funil de separação apresentando fases não separadas totalmente | 50 |
| Figura 4.12 | Visão geral dos funis de decantação nos testes de bancada | 51 |
| Figura 4.13 | Esquema geral do equipamento de separação - MDIF | 54 |
| Figura 5.1 | Eficiências de obtenção entre os processos de Manta e Soxhlet | 67 |
| Figura 5.2 | Gráfico de colunas dando enfoque à porcentagem de ácido láurico obtido nas rotas de extração | 73 |
| Figura 5.3 | Eficiência de extração para petróleo e níquel utilizando como extratante ácido graxo A | 78 |
| Figura 5.4 | Gráfico mostrando a extração do petróleo pelo extratante óleo de coco | 79 |
| Figura 5.5 | Gráfico mostrando comportamento de extração para os metais e petróleo segundo alternância de variáveis | 80 |
| Figura 5.6 | Eficiência de extração para os metais e petróleo segundo às mesmas condições | 84 |
| Figura 5.7 | Gráfico comparativo de eficiência de separação x agitação | 85 |
| Figura 5.8 | Gráfico comparativo de eficiência de separação x concentração de extratante | 86 |
| Figura 5.9 | Gráfico comparativo de eficiência de separação x vazão | 87 |
| Figura 5.10 | Gráfico comparativo de eficiência de separação x relação O/A | 88 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Porcentagem de ácidos graxos no óleo de coco | 10 |
| Tabela 2.2. | Comparação entre as concentrações de metais (mg/L) do efluente de Guamaré dados por Lima (1996) em relação às concentrações dadas pelo boletim da PETROBRAS entre 2000 e 2005 | 16 |
| Tabela 2.3 | Metais pesados em alguns tipos de indústrias | 17 |
| Tabela 2.4 | Valores permissíveis para metais de acordo com o CONAMA – para classe 3 | 18 |
| Tabela 4.1 | Proporção das substâncias envolvidas | 49 |
| Tabela 4.2 | Condições operacionais para os ensaios com o MDIF | 59 |
| Tabela 5.1 | Propriedades das substâncias envolvidas no trabalho | 62 |
| Tabela 5.2 | Comparação dos resultados dos ácidos graxos do óleo de coco com a literatura | 63 |
| Tabela 5.3 | Tensão interfacial para sistemas tipo ácido graxo A/ água tratada | 64 |
| Tabela 5.4 | Tabela de análise qualitativa e quantitativa dos ácidos graxos obtidos por manta de aquecimento | 65 |
| Tabela 5.5 | Análise qualitativa e quantitativa dos ácidos graxos obtidos por extrator soxhlet | 66 |
| Tabela 5.6 | Propriedades dos ácidos graxos obtidos nas rotas de extração | 68 |
| Tabela 5.7 | Valores de rendimento e índices de acidez dos ácidos graxos e do óleo de coco | 69 |
| Tabela 5.8 | Tabela comparativa das análises qualitativas e quantitativas dos ácidos obtidos em diferentes rotas | 70 |
| Tabela 5.9 | Resultados das análises físico-químicas e de tog para os ácidos graxos A | 75 |
| Tabela 5.10 | Resultados de ICP para os ácidos graxos A | 75 |
| Tabela 5.11 | Parâmetros físico-químicos e de TOG para o óleo de coco | 76 |
| Tabela 5.12 | Resultados de ICP para o óleo de coco | 76 |
| Tabela 5.13 | Comparativo de eficiência de extração de níquel e petróleo com os dois tipos de extratante utilizados | 77 |
| Tabela 5.14 | Condições utilizadas nos testes MDIF | 80 |
| Tabela 5.15 | Concentração de entrada do MDIF e de saída do MDIF para metais e para o petróleo | 81 |
| Tabela 5.16 | Eficiências de separação para o cádmio, chumbo, níquel e petróleo | 81 |

NOMENCLATURA

QAV – Querosene de aviação

MDIF – Misturador – decantador à inversão de fases

CONAMA – Conselho nacional de meio-ambiente

ICP – Plasma indutivo acoplado

OES – Espectrometria de emissão ótica

O/A – Orgânico/ aquoso

TOG – Teor de óleos e graxas

ETE – Estação de tratamento de efluentes

SAO – Separador água óleo

ORG – Orgânico

E1 – Entrada 1

E2 – Entrada 2

S1- Saída 1

S2 – Saída2

P_{RH} - Constante termodinâmica de partição do ácido MONOBÁSICO.

K_D - Constante de dissociação ácida.

K_f - Constante de formação do complexo ou constante de estabilidade.

P_{MRN} - Constante termodinâmica de partição do complexo metálico.

V_{dei} - Velocidade de ascensão das gotas transportadas

μ_C - Viscosidade da fase contínua

μ_D - Viscosidade da fase dispersa

ρ_D - Densidade da fase dispersa

d_e - Diâmetro da gotícula

t_{dei} – Tempo de residência da gota transportadora

H - Altura do leito orgânico

VS - Velocidade de sedimentação da gota transportadora .

t_f – Tempo de formação da gota transportadora

t_c – Tempo de coalescência

t_{Rtot} – Tempo de residência total

t_R - Tempo de residência da gota antes da formação do leito denso

t_B - Tempo de residência da gota no leito denso

H_B - Altura do leito denso

S_{sep} - Área da interface orgânico/água

Q_{tot} - Vazão efetiva do sistema.

EE - Eficiência de extração

m_{ag} – Massa de ácidos graxos

$m_{óleo}$ – Massa do óleo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução Geral

1.1 Considerações iniciais

Atualmente, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter uma utilização industrial mais nobre para os óleos vegetais. Entre os óleos vegetais destaca-se o óleo de coco (*Cocos Nucifera L.*), também conhecido como Coconut, que tem, normalmente, em sua composição uma alta porcentagem de ácido láurico (Moretto & Alves, 1986). Na maioria dos países produtores, o coco é utilizado para a produção do óleo, contendo aproximadamente 40-50% em ácido láurico, característica esta que o destaca na cotação do mercado de cosméticos. Considerando-se uma densidade de 160 plantas/ha e uma produção de 100 frutos/planta/ano, utilizando coqueiros híbridos intervarietais com espaçamento de 8,5 m de lado em triângulo, seria possível uma produção de 16.000 frutos/hectare. O conteúdo de óleo na copra (polpa seca do coco) é superior a 60%, o que equivale a uma produção de 500 a 3000 Kg de óleo/ha (Mazzani, 1963). Quanto aos ácidos graxos, o endosperma do fruto do coqueiro é a principal fonte mundial de ácido láurico (Balachandran et al., 1985) usado na indústria de alimentos, cosméticos, sabões e na fabricação de álcool.

Embora estas informações possam ser consideradas um referencial para a produção de óleo de coco, estes valores poderão sofrer alterações a depender do material genético utilizado, sistema de produção adotado, idade dos frutos colhidos, condições de solo e clima onde se encontra o plantio. Cultivares de coqueiros gigantes e híbridos indicam uma variação de 63% a 72% de óleo na copra, o que permitiria um significativo aumento da produção de óleo/ha, principalmente quando associado a um incremento do número de frutos /planta e do peso da noz / fruto, normalmente obtido quando se utiliza sistemas intensivos de produção.

O trabalho aqui desenvolvido apresenta estudos de caracterização do óleo de coco fornecido pela empresa COCO e CIA com sede no município de São José de Mipibu-RN, para posterior aplicação na complexação de metais de águas residuais da indústria do petróleo. Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Dentre estes contaminantes encontram-se os metais pesados, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor (Resolução CONAMA 357/2005). Segundo Lima, 1996, são milhões de litros de água/dia descartados

contendo metais pesados em baixas concentrações (chumbo, cádmio e níquel), dos quais, certo volume poderia ser reaproveitado, para irrigação de arbóreas, após um tratamento adequado, atendendo à classe 3 da resolução CONAMA nº 357/2005 ($<0,033\text{mg/L}$ de Pb, $<0,01\text{mg/L}$ de Cd, $<0,025\text{mg/L}$ de Ni).

Estudos preliminares realizados por pesquisadores da Universidade Federal do Rio Grande do Norte no Departamento de Engenharia Química, (Santana e Paulo, 2007) observaram a capacidade de complexação de alguns metais em efluentes de descarte a partir de componentes do óleo de coco. A utilização dos ácidos carboxílicos (com maior porcentagem de ácido láurico), de forma isolada, permite uma redução no volume da fase orgânica usada na extração e na separação realizada em novo equipamento de separação líquido-líquido denominado Misturador-Decantador à Inversão de Fases (MDIF). Este possui, ao mesmo tempo, características de um misturador-decantador convencional e de uma coluna à pulverização. O aparelho apresenta, como grande vantagem em relação aos separadores convencionais, uma disposição vertical ocupando pouco espaço em unidades industriais podendo ser instalado sobre skids e altas eficiências de separação de fases. Estes fatores proporcionam um equipamento mais compacto capaz de tratar até duas vezes mais o volume processado por equipamentos três vezes maiores (Chiavenato, 1999).

A grande disponibilidade do Coco em nossa região, aliada ao estudo de uma nova rota que viabilize o tratamento da água para reuso na irrigação de regiões que sofrem com sua escassez, justifica a importância do desenvolvimento deste trabalho. Os ótimos resultados de eficiência de separação de petróleo encontrados nos trabalhos de Chiavenato, 1999 e Fernandes Jr, 2002, 2006 referentes ao equipamento de laboratório, bem como a afinidade orgânica do óleo de coco e QAV (Querosene de Aviação) em relação ao petróleo, foram critérios bastante relevantes para estudos comparativos entre a eficiência de separação do petróleo e complexação de metais no MDIF.

1.2 Justificativa e Relevância

A utilização dos óleos vegetais no Brasil tem um futuro promissor, uma vez que o país é um dos maiores produtores de soja e possui grandes perspectivas para produção de outras sementes. Assim, a partir da década de 90, novos testes foram realizados visando a implantação de plantas industriais e a produção em escala comercial, favorecendo, dessa forma, o meio-ambiente e a substituição do petróleo por um novo combustível competitivo. Além disso, a utilização dos óleos vegetais significa um grande fortalecimento do agro-

negócio, criando um novo mercado na indústria. O Nordeste Brasileiro tem grandes potencialidades referentes à matéria-prima de onde se originam óleos vegetais.

Neste contexto, o óleo de coco surge como uma nova alternativa da Engenharia Ambiental no tratamento de efluentes aquosos contendo metais pesados que representam contaminantes nas águas de descarte. Uma potencial aplicação do óleo de coco e/ou de seus componentes é a extração (complexação) de metais pesados existentes nas águas residuárias da indústria do petróleo. Vale ressaltar que o óleo de coco se apresenta como sendo uma matéria-prima de bastante disponibilidade no Rio Grande do Norte, tornando o trabalho interessante tanto do ponto de vista econômico quanto social.

Outro fator importante que justifica o trabalho é a redução dos impactos ambientais ocasionados pelo lançamento de águas contaminadas com metais no meio-ambiente. Com este propósito, o trabalho visa atender os limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução N° 357, de 17 de março de 2005) no que diz respeito ao teor de metais para a classificação de águas da classe III, próprias para reúso em culturas não comestíveis. Estes limites são estabelecidos por organismos oficiais e podem ser considerados padrões de qualidade. O tratamento destas águas residuárias com o auxílio dos óleos vegetais foi realizado inicialmente em bancada e posteriormente no aparelho MDIF, cujos trabalhos anteriores (Chiavenato, 1999 e Fernandes 2002, 2006) já comprovaram a sua boa eficiência de separação.

Os benefícios que podem ser citados com a realização deste trabalho são:

- Atendimento das necessidades ambientais estabelecidas pelo CONAMA;
- Nova aplicabilidade do equipamento MDIF, montado na UFRN, utilizado em trabalhos anteriores para separação de petróleo.
- Estudo sobre a influência de algumas variáveis de processo no protótipo MDIF - UFRN, refletindo nas condições operacionais a serem aplicadas no Separador montado no Pólo industrial de Guamaré, em escala industrial.
- Interação UFRN - Indústria.

Assim, o trabalho desenvolvido influencia diretamente na indústria, que pode ser bastante beneficiada, no sentido de obter, conforme as demandas do mercado, ganhos de competitividade e desenvolvimento de nova tecnologia.

1.3 - Objetivos

O trabalho objetiva a separação simultânea de metais pesados e de petróleo das águas produzidas no processo de exploração e produção de petróleo, provenientes dos equipamentos do pólo de Guamaré – RN, visando atender os limites de concentração estabelecidos pela resolução CONAMA 357/2005.

O presente estudo buscou efetivar trabalhos investigativos relativos ao processo de isolamento dos ácidos graxos a partir do óleo de coco *in natura*, bem como ao processo de complexação de metais pesados em águas de descarte utilizando o óleo de coco como matéria-prima. Neste contexto, foi realizado um estudo sistemático da extração de metais pesados e da separação do petróleo, simultaneamente, verificando-se o comportamento de complexação e separação tanto em ensaios de bancada, como fazendo uso do protótipo de Laboratório do Misturador-decantador à Inversão de Fases (MDIF). As etapas realizadas para execução do trabalho foram:

- Estudo bibliográfico sobre os óleos vegetais, especificamente o óleo de coco; estudo sobre processo de complexação dos metais;
- Preparação das amostras;
- Análises físico- químicas da amostra do óleo;
- Aplicação de três diferentes rotas para isolamento dos ácidos graxos do óleo de coco *in natura*;
- Análises cromatográfica das amostras obtidas;
- Testes em água de produção promovendo complexação dos metais em bancada, utilizando como extratantes uma mistura de óleo de coco *in natura* / QAV e dos ácidos graxos / QAV;
- Análise de metais pesados na água contaminada antes e após os testes de bancada, via ICP (Espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado) e análises de TOG (Teor de Óleos e Graxas) através da técnica de absorção na região do infravermelho;
- Definição das condições operacionais do MDIF para extração dos metais;
- Realização de testes com o MDIF, utilizando como extratante uma mistura de óleo de coco *in natura* / QAV;
- Análises de ICP e de TOG na água contaminada antes e após os testes com o MDIF.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2. Aspectos Teóricos

2.1 – Lipídios

Os lipídios formam, juntamente com os carboidratos e as proteínas, o grupo de compostos mais importantes em alimentos e mais frequentemente encontrados na natureza, tanto em vegetais como em animais (Bonaparte, 2006). Os lipídios abrangem um número muito vasto de substâncias, razão pela qual não é possível defini-los exatamente. Eles são considerados, genericamente, como compostos encontrados nos seres vivos, geralmente insolúveis em água mas solúveis em solventes orgânicos. Existem, no entanto, raras exceções quanto à solubilidade destes compostos uma vez que monoglicerídios, constituídos por ácidos graxos de baixo peso molecular, são mais solúveis em água do que em solventes orgânicos. Todos os lipídios contêm na molécula carbono, hidrogênio e oxigênio; em algumas classes são encontrados fósforo, nitrogênio e, às vezes, enxofre. Ocorrem em quase todas as células animais e vegetais de onde podem ser facilmente extraídos com solventes orgânicos de baixa polaridade.

2.1.1 – Classificação dos Lipídios

Os lipídios classificam-se nos seguintes tipos:

2.1.1.1. Simples - São compostos que por hidrólise total, dão origem somente a ácidos graxos e álcoois. Dividem-se em :

- a) **Óleos e gorduras** : Ésteres de ácidos graxos e glicerol, denominados glicerídios, considerados os mais importantes.
- b) **Ceras** – Ésteres de ácidos graxos e mono-hidroxiálcoois de alto peso molecular geralmente de cadeia linear.

2.1.1.2 Compostos – São compostos que contêm outros grupos na molécula além de ácidos graxos e álcoois e são divididos em:

- a) **Fosfolipídios** – Ésteres de ácidos graxos que contém ainda uma molécula de ácido fosfórico e um composto nitrogenado.
- b) **Glicolipídios** – Compostos constituídos de ácidos graxos, carboidratos e uma base nitrogenada.
- c) **Sulfolipídios** – Compostos de estrutura pouco conhecida, que contém enxofre na molécula.

2.1.1.3 Derivados – São chamados lipídios derivados de substâncias obtidas, na sua maioria, por hidrólise dos lipídios simples e compostos. São eles:

- Ácidos graxos
- Álcoois: Glicerol, álcoois de cadeia reta de alto peso molecular, esteróis.
- Hidrocarbonetos
- Vitaminas lipossolúveis
- Pigmentos
- Compostos nitrogenados entre os quais colina, serina, esfingosina e aminoetanol.

2.2 - Óleos e Gorduras

Óleos e gorduras são ésteres de ácidos graxos de alto peso molecular e glicerol; são denominados triglicerídios e apresentam fórmula geral como a estrutura mostrada na figura 2.1:

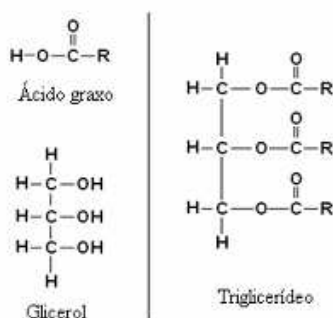


Figura 2.1 – Fórmula Estrutural dos triglicerídios

Óleos e gorduras diferem entre si apenas pelo fato de que, à temperatura ambiente as gorduras são sólidas e os óleos líquidos, o que é pouco significativo, uma vez que dependendo da temperatura ambiente, é difícil classificar-se um composto como óleo ou gordura.

Os ácidos graxos saturados não possuem ligações duplas, são geralmente sólidos à temperatura ambiente e têm altos pontos de ebulição. As gorduras de origem animal são ricas em ácidos graxos saturados. Os ácidos graxos insaturados possuem uma ou mais ligações duplas e são geralmente líquidos à temperatura ambiente. Os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos insaturados.

2.3 – Óleo de Coco

O óleo de coco é um derivado da polpa do coco, rico em gorduras saturadas. A gordura bruta de coco foi muito utilizada no passado, sendo depois substituído na culinária, com o advento dos óleos vegetais industrializados e das margarinas.

O óleo de coco é rico em ácidos graxos saturados (Tabela 2.1), porém estes ácidos são de cadeia média, portanto de fácil metabolização e baixa capacidade de oxidação, tanto no ambiente quanto no organismo. É importante ressaltar que o óleo de coco deve ser extraído a frio – o chamado óleo de coco extra virgem. Como todo óleo que passa por processo de hidrogenação, como no caso das margarinas, o óleo de coco, se industrializado e muito aquecido, torna-se rico em gorduras trans, que causam oxidação e prejudicam o equilíbrio entre o bom e o mau colesterol. Geralmente os óleos vegetais são compostos, basicamente, de ácidos graxos de cadeia longa e armazenados no organismo como gordura corporal, ao contrário do óleo de coco, que é utilizado como energia para o metabolismo.

Na tabela 2.1 são apresentados, pela ordem de quantidade, os ácidos graxos presentes no óleo de coco:

Tabela 2.1 - Porcentagem de ácidos graxos no óleo de coco
 Fonte: Keenan e Krevalis (1992)

| ÁCIDOS GRAXOS | FÓRMULA MOLECULAR | PORCENTAGEM |
|-----------------|-------------------|-------------|
| ÁCIDO LÁURICO | $C_{12}H_{24}O_2$ | 43-53%. |
| ÁCIDO MIRÍSTICO | $C_{14}H_{28}O_2$ | 15-21%. |
| ÁCIDO PALMÍTICO | $C_{16}H_{32}O_2$ | 7% - 11%. |
| ÁCIDO OLÉICO | $C_{18}H_{34}O_2$ | 6-8%. |
| ÁCIDO CAPRÍLICO | $C_8H_{16}O_2$ | 5-10%. |
| ÁCIDO CÁPRICO | $C_{10}H_{20}O_2$ | 5-10%. |
| ÁCIDO LINOLÉICO | $C_{18}H_{32}O_2$ | 1-3%. |
| ÁCIDO ESTEÁRICO | $C_{18}H_{36}O_2$ | 2-4%. |
| ÁCIDO CAPRÓICO | $C_6H_{12}O_2$ | 0-1%. |

O coco pode ser considerado um alimento funcional, pois é rico em proteínas, carboidratos, óleos e minerais e vários componentes benéficos à saúde, classificados como nutracêuticos (que nutrem e fazem bem à saúde), como os ácidos láurico, mirístico e palmítico.

Cerca de 50% , em média, da gordura do coco é composta pelo ácido láurico, o seu principal ácido graxo. As gorduras deste grupo são constituídas por ácido láurico em altas concentrações e quantidades menores de ácidos saturados com 8, 10, 16 e 18 carbonos na cadeia. Contém ácidos insaturados em pequenas quantidades, o que faz com que esses óleos tenham um tempo de armazenamento muito grande. Pertencem a esses grupos os óleos de dendê e de coco de babaçu.

2.4 – Ácidos Graxos

Segundo Bonaparte (2006), são denominados ácidos graxos, todos os ácidos monocarboxílicos alifáticos. No entanto, salvo algumas exceções, todos os ácidos encontrados na natureza são de alto peso molecular, em geral de cadeia linear (denominados de ácidos graxos normais), saturados e insaturados. Poderão também ter substitutos na cadeia, como grupos metílicos, hidroxílicos ou carbonílicos. Os principais ácidos saturados são o láurico, o palmítico e o esteárico, e insaturados o oléico, linoléico e o linolênico.

Gorduras de animais e plantas terrestres têm ácidos com cadeias de dezesseis a dezoito átomos de carbono, com predominância destes últimos. Ácidos com vinte ou mais carbonos são comuns em gorduras de animais marinhos. A grande maioria dos ácidos graxos encontrados em gorduras naturais tem número par de carbonos na cadeia, e quando insaturados, na maioria das vezes, tem a configuração “cis”. Todos esses ácidos existem na natureza principalmente na forma de ésteres do glicerol ou de álcoois alifáticos de cadeia longa, embora possam ocorrer, em quantidades menores, na forma de ésteres da vitamina A, de esteróis de outros compostos cíclicos e ainda, em quantidades negligenciáveis, na forma de ácidos livres.

2.4.1 – Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos ácidos carboxílicos apresentam diferenças marcantes em relação às mesmas propriedades físicas dos álcoois de mesmo peso molecular. Por exemplo, o álcool propílico apresenta ponto de ebulição a 90° e os ácidos acéticos, compostos de mesmo peso molecular, entra em ebulição a 118°C. O álcool etílico e ácido fórmico, ambos com igual peso molecular têm ponto de ebulição 78° e 101°C, respectivamente. Isto se deve à forte polaridade dos grupos carboxílicos, capazes de formar, como os alcoóis, ligações de hidrogênio. No entanto, os ácidos são capazes de formar ligações de hidrogênio duplas, muito mais estáveis do que álcoois.

Ácidos com até quatro átomos de carbono, na molécula, se encontram na forma de compostos dímeros mesmo em soluções diluídas de solventes não polares e, em pequenas quantidades, também no estado de vapor.

Os pontos de fusão e ebulição dos ácidos aumentam de maneira mais ou menos uniforme com aumento da cadeia, e são influenciados pelo comprimento da cadeia, presença de ramificações e substitutos, e nos ácidos insaturados, também, pelo número e posição das duplas ligações. Ácidos insaturados de cadeia linear têm sempre pontos de fusão ou ebulição, mais baixos do que os saturados de mesmo número de carbonos, e nos insaturados, os isômeros com configuração *cis* têm sempre pontos de fusão ou ebulição mais baixos do que isômeros com configuração *trans* (Johnston, 1971).

Uma característica interessante dos ácidos graxos não ramificados é a alternância dos seus pontos de fusão. Ácidos com número par de átomos de carbono, sempre fundem a uma temperatura mais alta do que o próximo ácido da série, pelo fato de que no estado sólido, as cadeias de carbono dos ácidos quando estendidas, formam um zig-zag. Nas cadeias com número par de átomos de carbono ou grupos terminais (metílico e carboxílicos) estão situados em lados opostos, (o que não acontece com as cadeias de número ímpar de átomos de carbono), se ajustando melhor umas às outras e, permitindo, assim, a ação das forças de van der Waals (Moretto e Alves, 1986).

Ácidos graxos de menor peso molecular são bastante solúveis em água, solubilidade esta causada por ligações de hidrogênio, que neste caso se dão, não entre duas moléculas de ácido, mas entre moléculas de ácido e de água, facilitando a solubilização do ácido. À medida em que a cadeia de átomos de carbono aumenta, seja ela ramificada ou não, aumenta a solubilidade destes em solventes orgânicos (Solomons, 1983).

Sais de ácidos insaturados são sempre mais solúveis em água do que os sais de ácidos saturados, de igual peso molecular, principalmente os de metais pesados. Essa propriedade é empregada na separação quantitativa de ácidos graxos saturados e insaturados, por meio de sais de chumbo (Solomons, 1983).

Os ácidos graxos pouco solúveis têm a propriedade de formar uma camada fina e uniforme quando em contato com a água. Este fenômeno é observado não só em ácidos graxos, mas também em outros compostos cujas moléculas possuam pelo menos um grupo hidrofílico (que tem afinidade pela água) e um hidrofóbico (que tem aversão pela água), representados no caso dos ácidos graxos, respectivamente pelos grupos carboxílicos e pelas cadeias de carbono. A maioria dessas camadas que formam na realidade uma película, em geral monomolecular, são orientadas de tal modo que os grupos carboxílicos são dissolvidos

na água e as cadeias se colocam perpendicularmente à superfície da água e paralelas umas às outras (Sollomons, 1983).

Os ácidos graxos apresentam o fenômeno do polimorfismo, isto é, cristalizam em mais de uma forma, com a mesma composição química mas com algumas propriedades físicas e químicas diferentes. Este fenômeno é muito importante na indústria de óleos e gorduras, uma vez que a consistência de gorduras hidrogenadas, manteiga, margarina, gorduras animais, vai depender também da forma cristalina dos ácidos graxos (Jonhston, 1971).

2.5 - Água de Produção

O termo água de produção é dado a toda água produzida (carreada) junto com o óleo, seja ela proveniente da formação geológica (água de formação) ou água de injeção (Fernandes Jr., 2002).

Segundo Lima (1996) as causas para a produção de água contidas no reservatório são:

- a) poços perfurados próximos à interface óleo/água;
- b) poços produtores de óleo em etapa posterior de produção, em que houve o avanço da frente d'água até a coluna produtora;
- c) falha no revestimento do poço, ocasionada por uma cimentação mal feita em um ponto acima da zona produtora de óleo;
- d) recuperação secundária, onde a injeção d'água na forma líquida ou vapor no reservatório visa manter ou aumentar a produção de óleo;

De acordo com Fernandes Jr. (2002) a água produzida pode estar presente na forma livre (fase diferente do óleo), ou seja, não está intimamente associada ao óleo ou na forma emulsionada, que é uma mistura íntima entre o óleo e a água, gerando gotículas muito pequenas. O autor comenta que a água produzida é salina (salmoura) e contém sólidos dispersos (areia, argila, lodo, outros silicatos, gipsita) e teores de sais variando de 15.000mg/L a 300.000mg/L. O autor também relata que a corrosão está associada aos cloretos e que a incrustação está associada aos sulfatos e carbonatos. A solubilidade dos hidrocarbonetos na água produzida aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da salinidade (Lima, 1996).

Segundo Brasileiro et al. (2005) a presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão associados à necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc., além do maior consumo de energia e segurança operacional. Em virtude de sua composição (material em suspensão, microrganismos, sais e gases dissolvidos) a água produzida pode sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios (válvulas, instrumentos, etc.), podendo redundar em acidentes humanos e/ou ambientais.

Bezerra (2004) considera a água produzida como o maior rejeito em volume de todo o processo de exploração e produção do petróleo, configurando-se, assim, como um grande problema operacional, gerencial e ambiental.

O efluente descartado em Guamaré é uma mistura de água produzida proveniente de 44 campos diferentes de extração de óleo e gás. Estas águas são parcialmente misturadas nas estações coletoras centrais e posteriormente nas estações de tratamento de óleos e nas estações de tratamento de águas produzidas (ETAP). Existem variações na composição das misturas parciais nas estações coletoras e na mistura final porque estas misturas não são totais e homogêneas. A estação de tratamento de Guamaré trata cerca de 90.000m³/dia de água separada do petróleo na estação de tratamento de águas produzidas. A instalação consiste de dois separadores água/óleo (S A O), dois flotadores a ar dissolvido e um emissário submarino que descarta a água tratada a 5Km da costa do Rio Grande do Norte. Nas águas de produção, a presença de metais pesados geralmente ocorre em concentrações abaixo de 1mg/L, sendo frequentemente maiores do que na água do mar. No estudo apresentado por Lima (1996), os resultados da análise para metais pesados representam a média de três amostragens realizadas entre agosto de 1990 e setembro de 1993 (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Comparação entre as concentrações de metais (mg/L) do efluente de Guamaré dados por Lima (1996) em relação às concentrações dadas pelo boletim da PETROBRAS entre 2000 e 2005 (Fonte: Santana, 2008).

| DISCRIMINAÇÃO | EFLUENTE GUAMARÉ (LIMA, 1996) (mg/L) | EFLUENTE GUAMARÉ (VALORES MÉDIOS OBTIDOS NOS BOLETINS A PARTIR DE 1998 A 2004) (mg/L) | CONAMA 357/2000 |
|------------------|---|--|--------------------|
| | | | CLASSE 3 (mg/L) |
| ARSÊNIO TOTAL | 0,035 | 0,060 | 0,033 |
| BÁRIO TOTAL | 0,6 | 1,060 | 1,0 |
| CÁDMIO TOTAL | 0,04 | 0,019 | 0,01 |
| CHUMBO TOTAL | 0,15 | 0,046 | 0,033 |
| COBRE DISSOLVIDO | 0,01 | 0,025 | 0,013 |
| CROMO TOTAL | 0,047 | 0,046 | 0,05 |
| FERRO DISSOLVIDO | 0,43 | 0,165 | 5,0 |
| MERCÚRIO TOTAL | 0,0001 | 0,001 | 0,002 |
| NÍQUEL TOTAL | 0,04 | 0,020 | 0,025 |
| PRATA TOTAL | 0,05 | 0,020 | 0,05 |
| SELÊNIO TOTAL | 0,08 | 0,009 | 0,05 |

2.6 – Metais Pesados

2.6.1 – Efeitos tóxicos de alguns metais pesados

Toxicologia é o estudo dos efeitos de substâncias venenosas em seres vivos, incluindo a forma pela qual elas penetram no organismo. Acima de certas concentrações o agente tóxico tem efeitos prejudiciais sobre algumas funções biológicas.

Os metais tóxicos lançados no meio ambiente causam maiores impactos ambientais do que a poluição causada por pesticidas, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono, pelo fato de não serem degradados. As sutis mudanças psicológicas causadas por traços de metais que podem passar despercebidas, ou se detectadas serem atribuídas a outras causas, é um problema crítico na área de pesquisa da saúde pública (Santana, 2008).

Sob nome de metais pesados reúne-se uma série de elementos que ocupam as colunas centrais da classificação periódica e tem densidade superior a 5g/L. Todos eles têm propriedades tóxicas, seja em estado de elemento, seja em estado combinado. Todos são encontrados em pequenas doses no meio natural, e alguns são indispensáveis por entrar na constituição das enzimas. Entretanto, se o meio estiver sobrecarregado de metais pesados, os animais e vegetais absorverão quantidades excessivas destes elementos, podendo intoxicarem-se. No homem, o limite de toxicidade é tanto mais baixo quanto menos útil for o elemento. Os sintomas da intoxicação metálica dependem de cada metal em particular, mas de um modo geral afetam os rins, o trato gastrointestinal e o cérebro. Segundo Barros (2001), o perigo de ação dos metais tóxicos está relacionado à atração dos cátions por enxofre pertencentes às enzimas que controlam a velocidade das reações metabólicas do corpo humano. Os metais pesados atacam estas enzimas afetando a saúde humana. A indústria é a principal responsável pela emissão de metais pesados nos cursos d'água (Tabela 2.3) .

Tabela 2.3 - Metais pesados em alguns tipos de indústrias (Fonte: Moura (2001))

| INDÚSTRIA | Cd | Cr | Cu | Hg | Pb | Ni | Sn | Zn |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| PETROQUÍMICA | | | | | | | | |
| REFINARIA | | | | | | | | |
| AÇO | | | | | | | | |
| METAIS NÃO FERROSOS | | | | | | | | |

2.6.2 – Normas para metais pesados (CONAMA)

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, estabeleceu a classificação das águas doces, salobras e salinas no Território Nacional, definindo classes segundo seus usos prioritários.

Os valores máximos permissíveis de alguns metais, para águas após estas terem recebido um tratamento adequado estão estabelecidas , segundo a classe 3 (Tabela 2.4):

Tabela 2.4 - Valores permisíveis para metais de acordo com o CONAMA - para classe 3

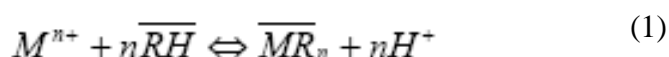
Fonte : (CONAMA – 357/2005)

| PARÂMETROS INORGÂNICOS | VALOR MÁXIMO |
|---|---|
| ALUMÍNIO DISSOLVIDO | 0,2 mg/L Al |
| ARSÊNIO TOTAL | 0,033 mg/L As |
| BÁRIO TOTAL | 1,0 mg/L Ba |
| BERÍLIO TOTAL | 0,1 mg/L Be |
| BORO TOTAL | 0,75 mg/L B |
| CÁDMIO TOTAL | 0,01 mg/L Cd |
| CHUMBO TOTAL | 0,033 mg/L Pb |
| CIANETO LIVRE | 0,022 mg/L CN |
| CLORETO TOTAL | 250 mg/L Cl |
| COBALTO TOTAL | 0,2 mg/L Co |
| COBRE DISSOLVIDO | 0,013 mg/L Cu |
| CROMO TOTAL | 0,05 mg/L Cr |
| FERRO DISSOLVIDO | 5,0 mg/L Fe |
| FLUORETO TOTAL | 1,4 mg/L de F |
| FÓSFORO TOTAL (AMBIENTE LÊNTICO) | 0,05 mg/L de P |
| FÓSFORO TOTAL (AMBIENTE INTERMEDIÁRIO COM TEMPO DE RESIDÊNCIA ENTRE 2 E 40 DIAS, E TRIBUTÁRIOS DIRETOS DE AMBIENTE LÊNTICO) | 0,075 mg/L de P |
| FÓSFORO TOTAL (AMBIENTE LÓTICO E TRIBUTÁRIOS DE AMBIENTES INTERMEDIÁRIOS) | 0,15 mg/L de P |
| LÍTIO TOTAL | 2,5 mg/L de Li |
| MANGANÊS TOTAL | 0,5 mg/L de Mn |
| MERCÚRIO TOTAL | 0,002 mg/L de Hg |
| NÍQUEL TOTAL | 0,025 mg/L de Ni |
| NITRATO | 10,0 mg/L de N |
| NITRITO | 1,0 mg/L N |
| NITROGÊNIO AMONÍACAL TOTAL | 13,3 mg/L N – pH ≤ 7,5 5,6 mg/L N – 7,5 < pH ≤ 8,0 2,2 mg/L N – 8,0 < pH ≤ 8,5 1,0 mg/L N – pH > 8,5 |
| PRATA TOTAL | 0,05 mg/L Ag |
| SELÊNIO TOTAL | 0,05 mg/L Se |
| SULFATO TOTAL | 250 mg/LSO ₄ |
| SULFETO (COMO H ₂ S NÃO DISSOCIADO) | 0,3 mg/L S |
| URÂNIO TOTAL | 0,02 mg/L U |
| VANÁDIO TOTAL | 0,1 mg/L V |
| ZINCO TOTAL | 5 mg/L Zn |

2.7 - Extração Líquido –Líquido

Segundo Coulson e Richardson (1968) extração líquido-líquido é a separação dos constituintes misturados num líquido, por meio de um tratamento com um solvente extratante, no qual um ou mais componentes desejados se dissolvem preferencialmente neste solvente. Este, deve ter baixo custo, ser de fácil recuperação, imiscível, de densidade diferente do composto que contém o soluto que deve ter grande afinidade com o solvente. Jackson (1986) afirma que existem diferentes mecanismos para transferência do metal da fase aquosa para fase orgânica e eles podem ser classificados de diferentes formas. Os metais existentes em soluções aquosas geralmente apresentam-se como íons. A presença de moléculas de água solvatante aumenta a similaridade entre o solvente iônico e o soluto. Contrariamente, muitos solventes orgânicos têm caráter covalente, tendo baixa constante dielétrica. Assim para efeito de transferência, o metal deve mudar para uma forma compatível com a do solvente orgânico. Os dois pré-requisitos para isso são: neutralização da carga e a troca das moléculas da água solvatante por ligantes do tipo covalente.

Segundo Cox e Flett (1983), cátions metálicos podem reagir com ácidos orgânicos para formar complexos neutros que são preferencialmente dissolvidos pela fase orgânica conforme a equação (1):

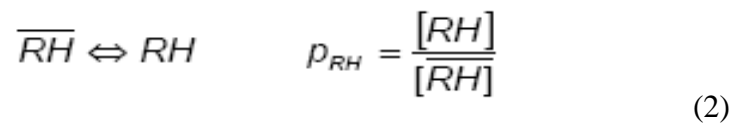


Em que M^{n+} é um cátion metálico de valência n e RH é o ácido orgânico. As espécies com a barra estão presentes na fase orgânica.

2.7.1 - Mecanismo de Extração

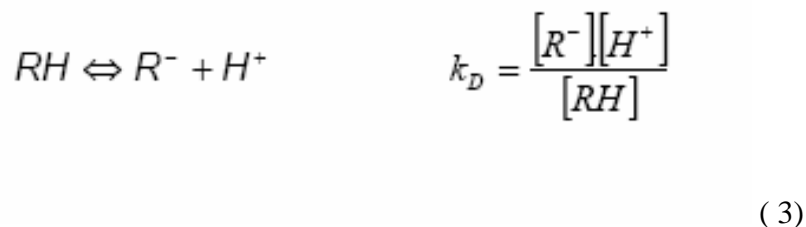
Segundo Viana et al (2005), em um ácido carboxílico, o carbono do grupo carbonila tem deficiência de elétrons e está ligado a um segundo oxigênio conectado ao átomo de hidrogênio. O arranjo dessa configuração é tal que a densidade eletrônica é deslocada do hidrogênio do grupo hidroxila em direção ao grupo carbonila, levando à perda de um próton e à conseqüente ionização estabilizada por ressonância. Essa estabilização por ressonância gera o caráter ácido fraco dos ácidos carboxílicos e possibilita a formação de sais insolúveis, quando reagem com cátions como Fe^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Mg^{+2} , e Al^{+3} .

A Equação (1) descreve uma reação na qual os íons hidrogênio do ácido são trocados por cátions metálicos. Assim, o grau de extração depende do pH da fase aquosa e da natureza do metal. A extração metálica por reagentes ácidos é convencionalmente mostrada como um processo por etapa pelo qual o extratante sofre partição entre a fase orgânica e a fase aquosa. O extratante sofre ionização, e então o ânion ácido reage com o íon metálico até o complexo neutro ser formado. Este complexo sofre partição entre as duas fases, dada pela Equação (2):



Onde:

p_{RH} = constante termodinâmica de partição do ácido monobásico.

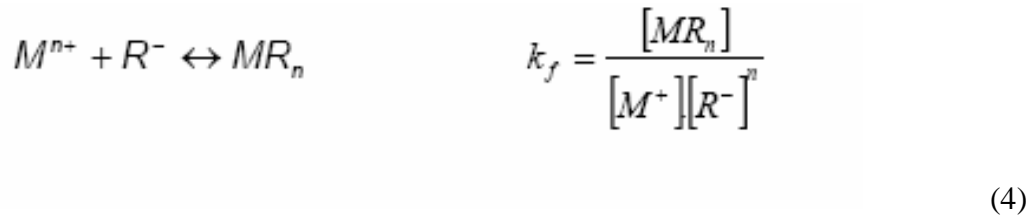


Onde:

k_D = constante de dissociação ácida.

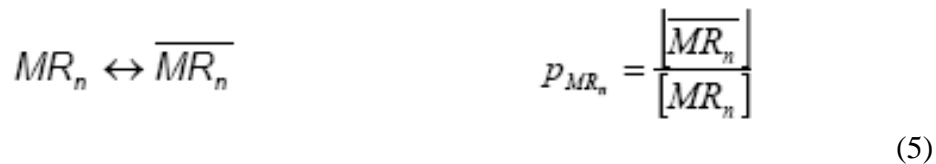
Segundo Morrison e Boyd (1976), a constante de dissociação ácida para os ácidos carboxílicos está entre 10^{-4} e 10^{-5} .

A equação (4) apresenta a reação de formação do complexo organometálico.



Onde:

k_f = constante de formação do complexo ou constante de estabilidade.



Onde:

p_{MR_n} = constante termodinâmica de partição do complexo metálico.

Esta descrição convencional pressupõe claramente um mecanismo de extração que é completamente dependente da reação química na fase aquosa e do pH, requerendo ao menos uma sensível solubilidade aquosa do extratante. Este conceito representa um extremo de um espectro de condições. O outro extremo são as reações completamente interfaciais quando o extratante é altamente insolúvel em água. Neste caso, as Equações (2) a (5) deveriam ser trocadas por isotermas de adsorção que mostrassem a concentração interfacial do extratante e do metal complexado ao invés das concentrações no interior da fase.

Segundo Jackson (1986), o coeficiente de distribuição para um certo cátion metálico é dado, por definição, pela relação entre a concentração do metal na fase orgânica, representado na Equação (6) pela espécie com barra, e sua concentração na fase aquosa.

$$D = \frac{[\overline{M^{n+}}]}{[M^{n+}]} \quad (6)$$

O coeficiente de distribuição também pode ser expresso na forma da Equação (7), após a manipulação das equações (2), (3), (4), (5), (6) e considerando que as reações ocorrem em fase aquosa:

$$D = p_{MR_n} \cdot k_f \cdot (k_D)^n \cdot (p_{RH})^n \cdot [\overline{RH}]^n / [H^+]^n \quad (7)$$

Pode-se notar que D está relacionado não somente ao coeficiente de partição do complexo, mas também ao coeficiente de dissociação do extratante e a constante de estabilidade do complexo. Agrupando estas constantes sob o símbolo de $k = p_{MR_n} \cdot k_f \cdot (k_D)^n \cdot (p_{RH})^n$, que é a constante de equilíbrio para a Equação 01, tem-se as equações (8 a) e (8b).

$$D = k \cdot [\overline{RH}]^n / [H^+]^n \quad (8a)$$

$$\log D = \log k + n(\log[\overline{RH}] + pH) \quad (8b)$$

De acordo com as Equações (8a) e (8b), o coeficiente de distribuição é uma função linear do pH e da concentração do extratante. Na Equação (8b), uma representação gráfica de $\log D$ versus $\log [RH] + pH$ é uma reta com inclinação “n” que intercepta o eixo das ordenadas em $\log k$. O coeficiente de distribuição metálica aumenta com o crescimento da solubilidade em fase aquosa e com o aumento da acidez do extratante.

2.8 - Misturador-Decantador à Inversão de Fases – MDIF

Os equipamentos usuais na separação de fases em sistemas líquido-líquido são os misturadores-decantadores e as colunas de separação. O ponto crítico de tais equipamentos é o grande espaço ocupado pela câmara de decantação necessário para se obter uma boa eficiência de separação entre fases, o que tem incentivado a pesquisa de novos meios práticos para diminuir o tempo de coalescência da fase dispersa na câmara de decantação. Este fator se torna especialmente importante, quando existe limitação de espaço no layout da planta industrial, por exemplo, em plataforma marítima para exploração de petróleo.

Uma alternativa para resolver o problema é feita através do “Método de Separação à Inversão de Fases”, que constitui a base do funcionamento deste novo design de misturador-decantador. Segundo Chiavenato (1999), a inversão de fase num sistema líquido-líquido, em uma câmara de mistura agitada, ocorre quando a fase, originalmente contínua, passa a ser a

fase dispersa. O método visa diminuir o tempo de residência e reduzir a distância entre uma gotícula da fase dispersa e à interface orgânico/aquoso (Hadjiev e Kuychoukov, 1989).

O aparelho denominado MDIF vem sendo proposto para o tratamento de águas produzidas na indústria do petróleo. O MDIF tem se mostrado eficaz no tratamento de águas contendo até 2600 mg/L de óleo na forma emulsionada (Chiavenato, 2001). O efluente obtido na saída do aparelho tem alcançado os índices de teor máximo de 20 mg/L para óleos e/ou graxas, permitido pelos órgãos ambientais federais tanto em escala de laboratório quanto em escala semi-industrial (Resolução CONAMA n° 357 – Art. 21 e 34 de 17/03/2005).

Paulo et al. (1994) descrevem o funcionamento do misturador-decantador à inversão de fases, como pode ser visualizado na Figura 2.2. De acordo com a Figura 2.2 a dispersão primária (1) produzida na câmara de mistura é forçada a passar por ação da gravidade através de um dispersor tipo prato perfurado (2) que separa o decantador do misturador. A fase originalmente contínua passa a ser a fase dispersa no interior do decantador sob a forma de grandes gotas (6), que encapsulam pequenas gotas denominadas de gotas transportadas da fase preliminarmente dispersa (orgânica). Durante o percurso das grandes gotas transportadoras em direção à interface (4), por ação da gravidade, as pequenas gotículas transportadas se deslocam no sentido ascendente e coalescem no leito orgânico de mesma natureza. A fase orgânica sai pelo alto do decantador (ORG) enquanto a fase aquosa tratada é retirada na base do decantador (5). Com este método pretende-se aumentar a taxa de coalescência, em diminuindo a distância entre as gotas dispersas e a interface, uma vez que cada gota portadora assume o papel de um “microdecantador”.

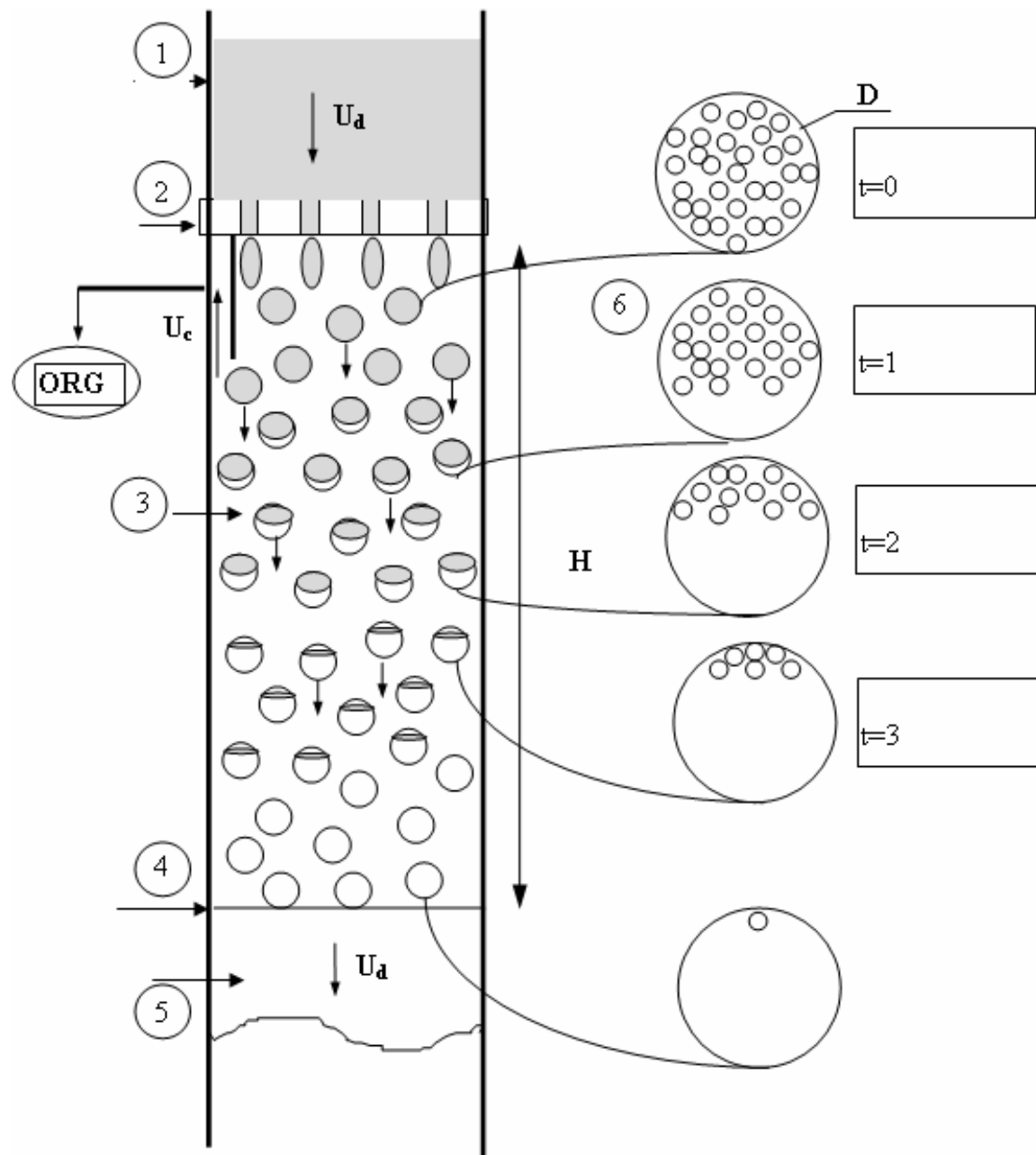
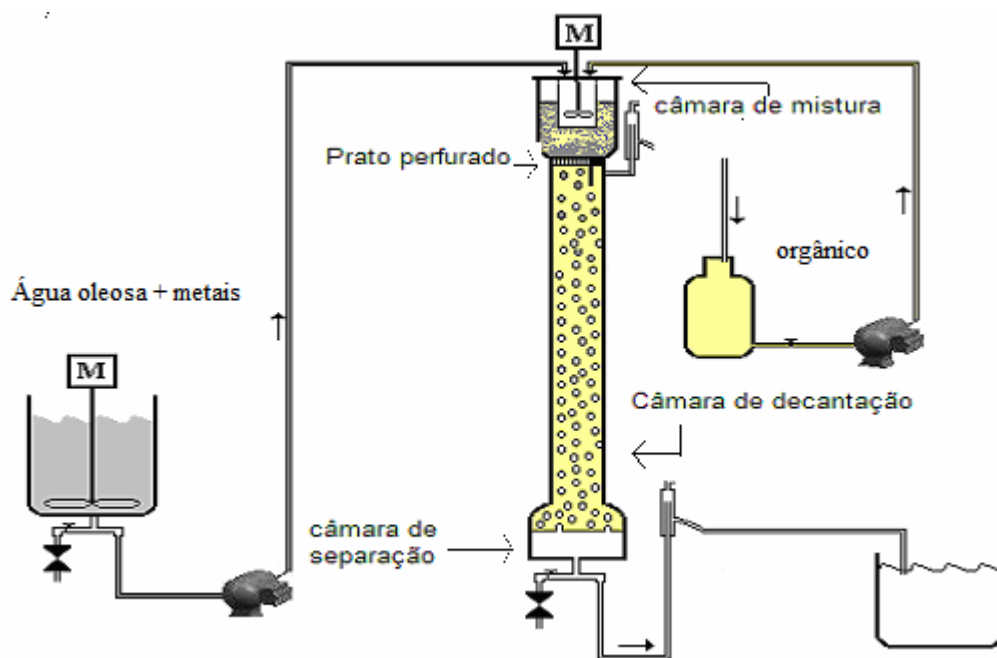


Figura 2.2. Princípio de funcionamento do misturador-decantador à inversão de fases.

(Fonte: Paulo et al., 1994).

O MDIF apresenta como grande vantagem em relação aos extratores convencionais, uma disposição vertical aliada à alta eficiência de separação de fases. Estes fatores proporcionam um equipamento mais compacto capaz de tratar até duas vezes mais o volume processado por equipamentos três vezes maiores (Chiavenato, 1999). O aparelho é constituído de quatro partes como se pode observar na Figura 2.3 .:



- a) Câmara de mistura (onde ocorre a maior parte da transferência das gotículas de óleo contidas na água de produção para o solvente orgânico);
- b) Prato perfurado (onde são geradas as gotas transportadoras);
- c) Câmara de decantação (leito orgânico);
- d) Câmara de separação (interface orgânico/aquoso).

Figura 2.3 - Esquema Geral do MDIF Fonte: Medeiros (2008)

2.8.1 - Hidrodinâmica do MDIF

Perrut (1972) apud Chiavenato (1999) explica que uma maneira possível de se dispersar um líquido em outro, na forma de gotas, é passando um deles por um prato distribuidor (tipo prato perfurado com vários orifícios). A natureza das gotas formadas depende principalmente do tamanho, da geometria do furo e da molhabilidade relativa do distribuidor pela fase dispersa.

Segundo o mesmo autor, existem duas formas de regimes de escoamento no equipamento para formação de gotas: regime gota-gota e regime de jato. No primeiro a gota se forma suavemente até o momento em que o empuxo supera a tensão interfacial fazendo com que a gota se solte do distribuidor.

O regime de jato é alcançado quando há um aumento na velocidade de formação das gotas, formando um verdadeiro jato da fase dispersa quando atravessa o prato distribuidor. A velocidade de jato (u_j) pode ser obtida através da Equação (9).

$$u_j = \left[\frac{3\gamma}{\rho_d d} \left(1 \frac{d}{d_{32}} \right) \right]^{1/2} \quad (9)$$

Onde:

u_j : Velocidade de jato (m/s)

γ : Tensão interfacial (N/m)

d_{32} : Diâmetro de Sauter (m)

d : Diâmetro de uma gota (m)

ρ_d : Densidade da fase dispersa (kg/m^3)

Na Figura 2.4 são apresentados diferentes mecanismos de formação de gotas e a dependência do tamanho destas com a variação da velocidade do fluido alimentado. Segundo Oliveira (2005) em baixas velocidades, a formação das gotas é similar àquelas formadas durante a abertura inicial de uma torneira, por exemplo. O tamanho das gotas, neste caso, não é de interesse prático, pois, em vazões baixas, as gotas formadas são grandes e não uniformes. O aumento da velocidade de alimentação do líquido favorece a formação de um jato, cujo rompimento leva à formação de gotas menores e mais uniformes. Velocidades muito elevadas, contudo, ocasionam a formação de gotas muito pequenas, sob a forma de um spray. Assim, o modo de operação do distribuidor permite controlar melhor a distribuição de tamanho de gotas alimentadas.

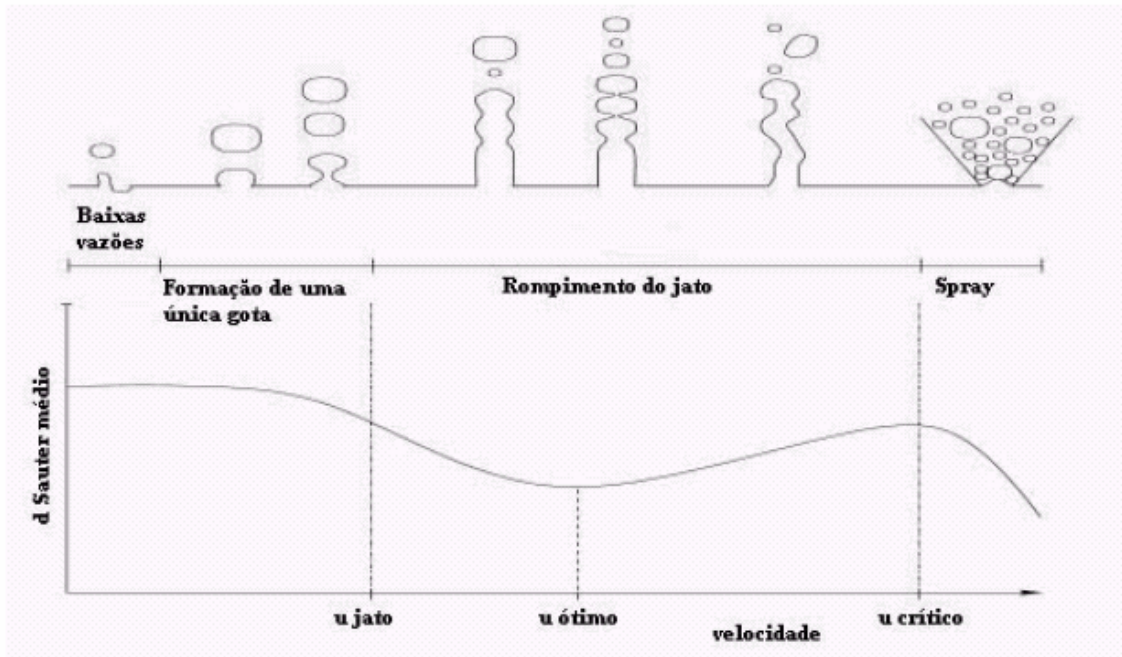


Figura .2.4. Mecanismos de formação de gotas e tamanho de gotas para diferentes velocidades.(Fonte: Vogelpohl e Korch, 2002).

A velocidade de ascensão das gotas transportadas (V_{dei}) (encapsuladas pelas gotas transportadoras geradas no prato distribuidor) dentro do leito orgânico pode ser calculada segundo a lei de Stokes modificada por Hadamard, conforme Equação (10).

$$V_{dei} = \frac{X\Delta\rho_d d_e^2}{18\mu_c} \quad (10)$$

$$\text{Com: } X = \frac{(3\mu_c + 3\mu_d)}{(2\mu_c + 3\mu_d)}$$

Onde:

V_{dei} : Velocidade de ascensão das gotas transportadas (m/s)

μ_c : Viscosidade da fase contínua (cP);

μ_d : Viscosidade da fase dispersa (cP).

ρ_d : Densidade da fase dispersa (kg/m^3)

d_e : Diâmetro da gotícula (m)

De uma maneira geral o tempo de residência em segundos (t_{dei}) da gota transportada no interior da gota transportadora de diâmetro (d) pode ser calculado pela Equação (11):

$$t_{dei} = \frac{d}{V_{dei}} \quad (11)$$

2.8.1.1 – Regimes hidrodinâmicos de operação.

Segundo Moraes (2005) o aparelho MDIF permite a operação em dois regimes hidrodinâmicos na câmara de decantação: (a) o regime com leito relaxado e (b) o regime de gotas não-coalescidas ou leito denso, como pode ser verificado na Figura 2.5.

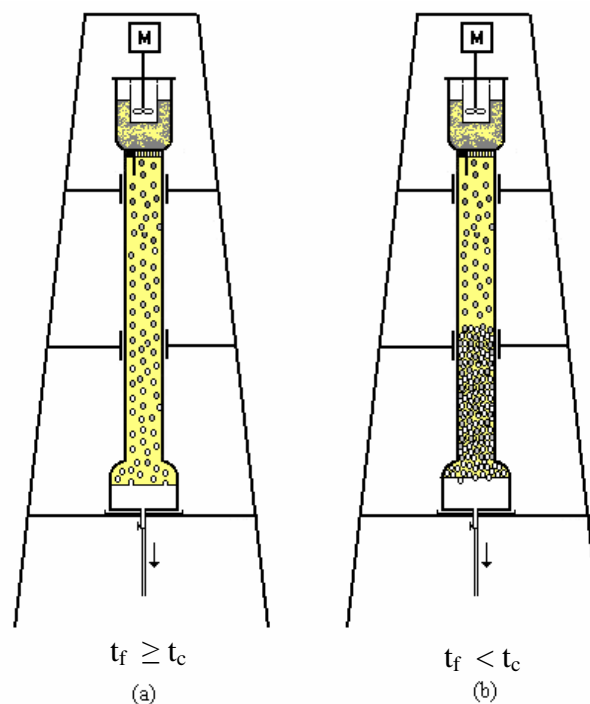


Figura .2.5. Comparação entre os dois regimes hidrodinâmico: (a) regime de leito relaxado; e (b) regime de leito denso. (Fonte: Moraes, 2005).

Ainda de acordo com Moraes (2005), o princípio que rege estes dois regimes é o tempo em que as gotas transportadoras permanecem no leito orgânico durante o seu percurso pela câmara de decantação até atingir a interface principal orgânico-aquoso, na câmara de separação. Este tempo é conhecido como tempo de residência medido em segundos (t_R), sendo determinado pela Equação (12):

$$t_R = \frac{H}{V_s} \quad (12)$$

Onde:

H: altura do leito orgânico (m)

V_s: velocidade de sedimentação da gota transportadora (m/s).

O regime com leito relaxado é sempre possível para baixas vazões efetivas. É o caso quando o tempo de formação da gota transportadora (t_f) for maior ou igual ao tempo de coalescência (t_c) $t_f \geq t_c$ na interface principal orgânico/água na câmara de decantação.

O regime de operação com leito denso é sempre possível quando $t_f < t_c$. Aumentando-se a vazão específica é possível aumentar a altura desse leito de gotas e, conseqüentemente, a eficiência do aparelho (Hadjiev & Aurelle, 1995). Nesse caso, o tempo de residência total (t_{Rtot}) da gota transportadora na fase orgânica é dado pela Equação (13):

$$t_{Rtot} = t_R + t_B \quad (13)$$

Onde: t_R corresponde ao tempo de residência da gota antes da formação do leito denso (s) e o t_B é o tempo de residência da gota no leito denso (s), como pode ser visto na Equação (14):

$$t_B = \frac{H_B (1 - \varepsilon_B) S_{sep}}{Q_{tot}} \quad (14)$$

Onde: H_B (m) é a altura do leito denso, ε_B ($m^3 \cdot m^{-3}$) é a retenção da fase dispersa no leito, S_{sep} (m^2) é a área da interface orgânico/água e Q_{tot} (m^3/h) é a vazão efetiva do sistema.

CAPÍTULO 3

ESTADO DA ARTE

3.Estado da Arte

3.1 – Estudos sobre ácidos carboxílicos

Biffen (1934), estudou a extração de íons cálcio por ácido esteárico em soluções de triclorobenzeno. Harvey et al. (1947) investigaram a extração de plutônio com ácidos carboxílicos aromáticos. Posteriormente foram realizados alguns trabalhos na aplicação da técnica na química analítica, como a revisão qualitativa para extração de metais básicos com ácido cáprico e butírico, por Flett e Jaycock (1973).

Na hidrometalurgia, foi realizado um estudo por Gindin et al. (1962) na URSS na separação de metais básicos por extração pela formação de compostos com ácidos carboxílicos.

Gindin et al. (1962), Kopacth e Shantulya (1978), Angelova et al. (1981), Kyuchoukov et al. (1982) e Paulo et al. (1999) apud Santana (2008) estudaram o uso de misturas de ácidos graxos para a extração de cátions metálicos de soluções aquosas. Estes pesquisadores enfatizam que os ácidos carboxílicos mostram propriedades físicas apropriadas como agentes extratantes, principalmente com relação ao aspecto ambiental. Esses ácidos são atóxicos, biodegradáveis e facilmente regenerados. Segundo Rice et al. (1978), esta idéia é baseada no fato de que, apesar da alta solubilidade aquosa desses reagentes, os sabões que são sais de ácidos graxos, são biodegradáveis e nunca têm sido um problema no tratamento de esgotos (ao contrário dos detergentes).

Kyuchoukov et al. (1982) estudaram uma mistura sintética de ácidos graxos C_{14} a C_{18} como extratante para vários cátions metálicos e obtiveram uma extração maior 95% desses metais, para pHs próximos de 7, em uma concentração variando de 20 a 150mg/L.

Uma mistura sintética de ácido oléico e linoleico (10%) foi estudada por Hadjev (1986) em hidrocarbonetos parafínicos C_{11} a C_{13} para extrair vários metais, em concentrações variando de 56 a 1000mg/L, de efluentes. O estudo foi conduzido com pHs entre 6 e 7. Os resultados obtidos revelaram uma extração mínima de 95%, a depender da concentração inicial dos metais na solução.

Foi realizado um comparativo da eficiência de extração do cobre por Paulo e Leite (1999), a partir de soluções sintéticas de 3,5g de Cu/L utilizando LIX 984 (quetoxima/aldoxima) e de 2,5g Cu/L utilizando uma mistura de ácidos carboxílicos contido

em óleos vegetais, como extratantes, todos diluídos em querosene. Os ácidos do óleo de coco mostraram uma extração de 80%, em pH acima de 4,0.

Singh et al.(2006) estudaram a extração de metais de terras raras e ítrio utilizando diferentes ácidos carboxílicos comerciais em dodecano. As variáveis estudadas foram pH e concentração do ácido no dodecano, concluindo que, na técnica da inclinação foi observado que os íons metálicos formam complexos monoméricos do tipo $[(M(HA_2)_3]$ com os ácidos carboxílicos (na forma dímera H_2A_2).

3.2 – Estudos no Misturador - Decantador à inversão de fases

Em estudos realizados por Hadjiev e Kuychoukov (1989) utilizando o MDIF com o par querosene-água, observou-se a intensificação da separação, com a diminuição do tempo de residência (a distância entre as gotículas e a interface), propondo-se assim o método da inversão de fases. A conclusão dos autores foi de que um aumento na quantidade de orgânico primário, na fase dispersa, aumenta a eficiência de separação.

Sequencialmente, Hadjiev e Aurelle (1995) estudaram o MDIF com e sem formação de leite denso e concluíram, após produção de emulsões O/A para os pares TIOA/água, querosene/água e ciclohexano/água que aumentando a taxa de fluxo ou elevando-se a altura do leite orgânico, aumentava-se a eficiência de separação.

O primeiro protótipo do MDIF no Brasil foi montado em 1998. Chiavenato (1999) separou o óleo na forma emulsionada da água produzida na indústria de petróleo, utilizando o diluente orgânico aguarrás, uma mistura de hidrocarbonetos. Concluiu-se neste trabalho que havia um aumento de separação com o aumento da vazão efetiva total. A eficiência de separação verificada pela autora perfazia quase 100% para vazões muito elevadas.

Fernandes Jr (2002) realizou um planejamento experimental utilizando o MDIF visando localizar a região de condições ótimas do equipamento estudando simultaneamente cinco variáveis pré-determinadas e a influência destas na eficiência do equipamento. O autor estabeleceu um modelo probabilístico útil, na predição da eficiência de separação, numa faixa ampla de operação do equipamento.

Moraes (2005) estudou o regime hidrodinâmico de leite de gotas não-coalescidas ou leite denso para o sistema aguarrás/água produzida. O autor relata que a utilização desta nova condição hidrodinâmica permite o aumento do tempo de residência da gota transportadora no

interior da câmara de decantação favorecendo a eficiência de separação do equipamento. Além disso, pode-se nesta condição tratar um volume consideravelmente maior de efluente, uma vez que para se atingir a condição de leito de gotas não-coalescidas é necessário operar o aparelho com altas vazões. Os resultados mostram que se elevando a altura do leito denso e/ou diminuindo a razão volumétrica orgânico/aquoso aumenta-se a eficiência de separação do aparelho.

Campelo (2005) utilizou redes neurais para realizar a modelagem do misturador-decantador à inversão de fases. Os dados experimentais necessários para realização da modelagem foram obtidos da dissertação de Fernandes Jr. (2002). O autor realizou diversas simulações com a intenção de conhecer a região de estudo das variáveis consideradas mais relevantes. Os resultados mostraram-se concordantes com os resultados de trabalhos anteriores, porém, analisando as simulações de condições operacionais desconhecidas empiricamente, observa-se que há regiões com eficiência ainda maior do que as conhecidas.

Fernandes Jr. (2006), realizou uma extrapolação de escala do MDIF passando de escala de laboratório para uma escala semi-industrial. O trabalho envolveu a construção e operação do equipamento em escala semi-industrial cuja instalação se deu dentro de uma planta industrial de tratamento de efluentes da indústria do petróleo. O aparelho operou em condições de vazões efetivas da ordem de $320\text{m}^3/\text{dia}$ ($47,4\text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$) e tratou água produzida com baixas concentrações de óleo na faixa de 30 a 150mg/L. Os resultados finais demonstraram boa eficiência do processo.

Medeiros (2008) estudou a substituição do atual sistema de mistura por agitação mecânica por um misturador estático ou de linha. Este tipo de equipamento não necessita de energia para promover a mistura das fases envolvidas no processo. Utilizou-se um planejamento experimental do tipo central composto para tratamento estatístico dos resultados, observou-se que altas eficiências de separação ($>95\%$) foram conseguidas para quase toda faixa de trabalho estudada.

3.3 – Pesquisas realizadas com óleos vegetais

Paulo e Leite (1999) obtiveram misturas de ácidos carboxílicos oriundas de óleos de coco, babaçu e mamona, por acidificação com ácido sulfúrico dos respectivos sabões. Os

resultados das extrações, a partir de soluções contendo o metal cobre, indicaram que as misturas de ácidos, principalmente a proveniente do óleo de coco, poderiam ser usadas como um extratante alternativo aos reagentes convencionais.

Pesquisas recentes realizadas por Trindade (2007) relatam a saponificação do óleo de coco dentre outros vegetais, através da hidrólise alcalina, utilizando a energia microondas. O objetivo era o reuso do óleo que seria inicialmente descartado. Os sabões obtidos apresentaram aspectos e características bem diferenciados. Os óleos que apresentaram os melhores resultados, em relação à qualidade, foram o de coco e o de soja.

Santana (2008) utilizou a tecnologia de extração por solvente para extração dos metais de Chumbo, Cádmio e Níquel, tendo-se os óleos vegetais como extratantes, realizando ensaios de bancada com soluções sintéticas. Neste trabalho, a mistura de ácidos carboxílicos, derivados do óleo de coco, foi seletiva para $Pb > Cd > Ni$, na concentração de 8% na fase orgânica, na faixa de pH variando de 6 a 8.

Mothé (2005) extraiu parcialmente o óleo contido na amêndoa da castanha de caju (*Anacardium occidentale*) com dióxido de carbono (CO_2) supercrítico em condições de pressão de 100-170 bar e temperatura de 40-80°C, para obter um produto de valor calórico reduzido que poderá ser usado como substituto para o amendoim e outras amêndoas na indústria de balas. Os experimentos foram realizados em um extrator de 300mL, dispondo de sistemas de agitação magnética e variação de temperatura. Os resultados experimentais mostraram que o aumento da pressão acarretou um aumento na eficiência de extração. O efeito da temperatura foi o mesmo porém menos significativo.

Park et al (2007), usando o planejamento fatorial completo e a metodologia da superfície de resposta, buscou avaliar a influência das condições iniciais do grão de amendoim (temperatura e teor de umidade) no rendimento em óleo bruto. As melhores condições foram próximas aos maiores valores de temperatura e teor de umidade dos grãos, sendo estas variáveis significativas a 95% de confiança.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4. Materiais e Métodos

A metodologia utilizada neste trabalho está dividida entre levantamento bibliográfico do objeto do trabalho e as cinco etapas que constituem o estudo em questão: I - Coleta da matéria-prima, II – Análises físico – químicas das substâncias envolvidas no sistema estudado, III – Rotas de extração dos ácidos graxos , IV – Testes de Bancada e V –Testes no MDIF (Figura 4.1).

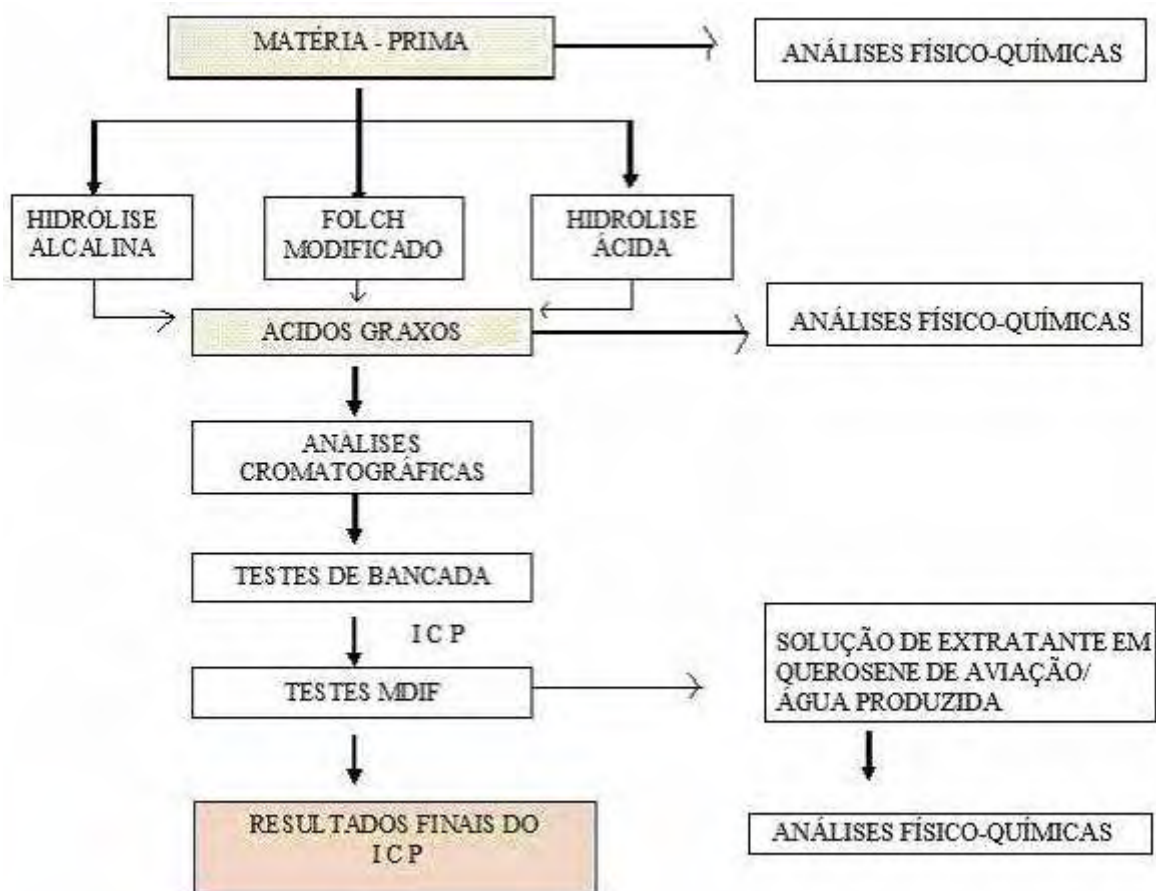


Figura 4.1 – Etapas do trabalho

4.1 ETAPA I – Preparo da matéria- prima

A amostra referente ao óleo estudado foi cedida pela empresa COCO e CIA, localizada no município de São José de Mipibu, no estado do Rio Grande do Norte, que produz uma grande variedade de produtos oriundos do coco. Foi utilizada a parte do coco denominada “Copra” do Coco (Película escura desidratada). Para realização da extração do óleo de coco na empresa foi realizada inicialmente uma prensagem mecânica, utilizando-se uma prensa tipo helicoidal expeller. Após a prensagem, o óleo obtido foi submetido a uma filtração (utilizando-se lonas adequadas para este produto) e posterior decantação e estocagem. A amostra levada para laboratório foi retirada de um ponto de amostragem do processo de produção da empresa (denominado Reservatório), de acordo com seu índice de acidez. Esta foi introduzida em tambor de 5L e enviada ao Laboratório de Extração Supercrítica e Biodiesel, no Departamento de Engenharia Química da UFRN.

4.2 ETAPA II – Caracterização físico -química das substâncias envolvidas no sistema de separação (complexação) dos metais

Para a realização da caracterização físico-química das substâncias envolvidas no sistema estudado, foram realizadas algumas análises para avaliar suas características e propriedades. Assim, foram analisados o óleo de coco, a água produzida e o querosene a serem utilizados nas extrações, nos testes de bancada e no MDIF. As propriedades determinadas foram: pH, índice de acidez, tensão superficial, tensão interfacial, densidade, viscosidade cinemática. Para realização destas análises serão utilizados os equipamentos dos laboratórios de Tecnologia dos Materiais e Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Biodiesel.

4.3 ETAPAI II – Execução de Rotas de obtenção dos ácidos graxos, a partir do óleo de coco

Nessa fase, o presente trabalho buscou a realização de três rotas de obtenção dos ácidos graxos utilizando-se como matéria- prima o óleo de coco. As rotas definidas para a separação dos ácidos graxos foram: hidrólise alcalina, hidrólise ácida e método Folch modificado. O processo de hidrólise consistiu na separação do triglicerídeo em glicerol e ácidos graxos (Figura 4.2). A diferença básica dos tipos de hidrólise são os catalisadores utilizados. Os produtos destas extrações (em separado) foram submetidos à análise cromatográfica para qualificação e quantificação dos ácidos graxos existentes no óleo. Posteriormente, os produtos destas extrações foram submetidos aos testes de bancada .

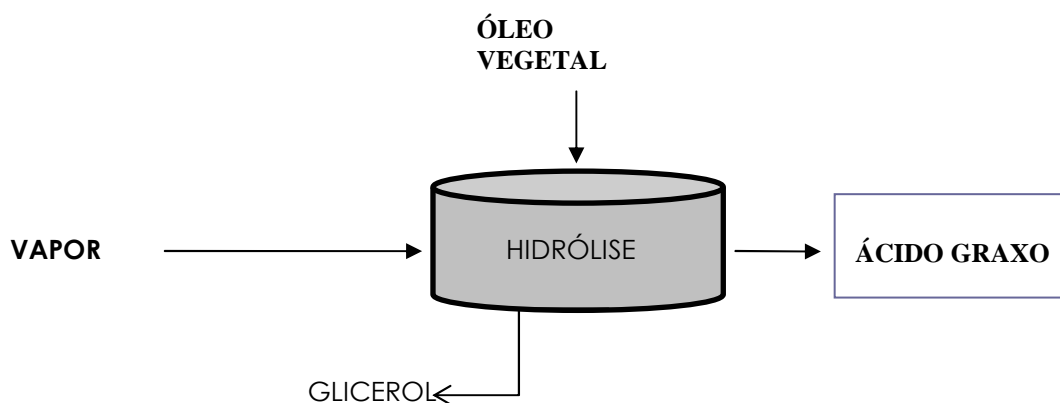
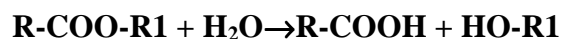


Figura 4.2 – Esquema geral do processo de hidrólise do óleo vegetal

4.3.1 – Hidrólise alcalina

Reação em que os triglicerídeos em contato com uma base forte formam ácidos carboxílicos de cadeia longa e glicerol, como visto na reação abaixo:



4.3.1.1 – Materiais e reagentes

- Óleo de coco “*in natura*”
- Hidróxido de potássio
- Álcool etílico
- Ácido sulfúrico
- Extrator Soxhlet marca TECNAL
- pHmetro TECNAL
- Manta aquecedora
- Papel indicador de pH
- Balão de 500mL
- Becker de 500mL
- Sulfato de Sódio
- Funil de vidro
- Papel de filtro
- Proveta de 50mL

4.3.1.2 - Procedimento experimental da hidrólise alcalina em Manta Aquecedora

Num primeiro instante do trabalho, para obtenção dos ácidos graxos, seguiu-se o procedimento de hidrólise alcalina em manta aquecedora com controle de temperatura (Figura 4.3); segundo Chaves (2003). O procedimento experimental consistiu na inserção de 30g de óleo de coco em balão de 500mL de fundo redondo, juntamente com 6g de KOH em 60mL de álcool etílico. Foram adicionadas pedras de porcelana ao experimento para permitir melhor refluxo do solvente. A mistura foi aquecida durante duas horas com temperatura suficiente (93°) para permitir o refluxo do álcool. Esse processo é denominado de saponificação. O material proveniente do refluxo foi transferido para um béquer de 500mL, resfriado e misturado a 180mL de água, sem formação de espuma.



Figura 4.3 – Sistema de saponificação utilizando-se manta aquecedora

Na etapa seguinte, foi promovida a acidificação com H_2SO_4 (6mL/20mL água) até pH 4, verificando-se com papel indicador. A adição de ácido a uma solução aquosa de sabão provoca a precipitação do ácido graxo, que é pouco solúvel em água e, em solução aquosa, tende a formar dímeros através de fortes ligações hidrogênio. O material foi levado a um funil de decantação de 500mL até a separação total da fase aquosa mais densa e do ácido sobrenadante que é lavado duas vezes com 30 mL de água morna, agitando cautelosamente com movimentos circulares, para evitar formação de emulsão. Os ácidos graxos foram então separados da fase aquosa, descartando-se o glicerol que é a fase inferior (Figura 4.4).



Figura 4.4 – Detalhe da separação das fases - orgânico (fase superior) e glicerol (fase inferior)

Na sequência, uma proveta de 50mL foi pesada (para esta quantidade de extração), vazia, anotando-se a massa. Essa proveta foi preparada contendo na sua parte superior um

sistema de filtração simples, com 10g de sulfato de sódio, para passar os ácidos graxos obtidos e, assim, garantir a isenção total de água na amostra.

O volume de ácidos graxos na amostra foi medido e pesado, obtendo-se então, por diferença de massa, a quantidade de ácidos graxos obtidos na extração.

Para avaliação do rendimento da extração, utilizou-se a seguinte equação 21:

$$EE(\%) : = \frac{100.m_{ag}}{m_{\text{óleo}}}$$

(21)

Onde:

EE – *Eficiência de extração*

m_{ag} - *massa de ácidos graxos obtida*

m_{óleo} - *massa inicial do óleo de coco utilizada na extração*

Os ácidos graxos obtidos foram acondicionados em frascos âmbar de 100mL e armazenados em freezer para posterior análise cromatográfica e utilização no projeto.

4.3.1.3 - Hidrólise alcalina e ácida em Extrator Soxhlet

Analizados alguns resultados satisfatórios de extrações obtidas em manta aquecedora, houve necessidade de um aumento substancial da quantidade de ácidos graxos a serem extraídos. Neste caso, a extração em manta não atendia as necessidades quase que imediatas de obtenção dos ácidos graxos em um volume maior. Esta representa uma dificuldade natural verificada quando na extração na manta, já que o laboratório dispunha apenas de uma manta deste tipo, para este volume específico de matéria-prima (30g).

Desse modo, a hidrólise dos ácidos graxos do óleo de coco foi testada em extrator Soxhlet. A maior vantagem do equipamento é sua estrutura, que traz oito tubos aquecidos

simultaneamente em mesma temperatura durante a extração. Portanto, isso proporciona um volume maior de ácidos graxos em apenas um experimento.

Foram enviados para análise materiais provenientes da extração em manta e em extrator Soxhlet, nas mesmas condições de massa e volume de amostra. Os resultados foram similares, validando assim a continuidade dos trabalhos em extrator Soxhlet .

4.3.1.4 – Procedimento Experimental de Hidrólise alcalina ou ácida em extrator sohxlet

A realização da hidrólise alcalina ou ácida em aparelho Soxhlet foi feita de maneira similar ao processo em manta como já foi descrito acima. A vantagem deste aparelho é a extração simultânea em oito tubos contendo cada, 30g de óleo de coco, misturados a uma solução de 6g de KOH em 60mL de álcool etílico. O extrator utilizado foi da marca TECNAL que possui na sua parte superior condensadores responsáveis pela condensação do solvente (que recircula pelos tubos). Este aparelho foi operado inicialmente programado a 136°C para que o ponto de ebulição do álcool fosse rapidamente atingido. Quando atingido o ponto de ebulição, o programa de temperatura foi reduzido para 100°C, garantindo refluxo do álcool por duas horas.

Após duas horas em operação, o extrator foi desligado para esfriar um pouco a mistura. Retiram-se os tubos do Soxhlet (Figura 4.5) contendo as fases líquidas. O material de cada tubo foi colocado em béqueres de 500mL, separadamente, e a estes foram adicionados 180mL de água, misturando-se lentamente, sem formar espuma. O líquido foi acidificado com ácido sulfúrico até pH 4 (medido em phmetro da marca TECNAL) e então os ácidos graxos foram precipitados. O líquido de cada béquer foi tranferido para funis de separação de 500mL. Até separação total da fase aquosa e da fase orgânica.

Uma proveta de 50mL foi preparada com filtro simples na parte superior contendo 10g de sulfato de sódio, onde passou-se a fase orgânica para remoção de água e posterior obtenção de eficiência. Colocaram-se os ácidos graxos da proveta para frasco âmbar. Uma parte seguiu para cromatografia e outra, após análise, foi utilizada em experimentos subsequentes.



Figura 4.5 –Fases líquidas em um dos tubos do extrator sohxlet

Na figura 4.6 é apresentado um fluxograma que representa o processo de hidrólise alcalina realizada no óleo de coco para extração dos ácidos graxos.

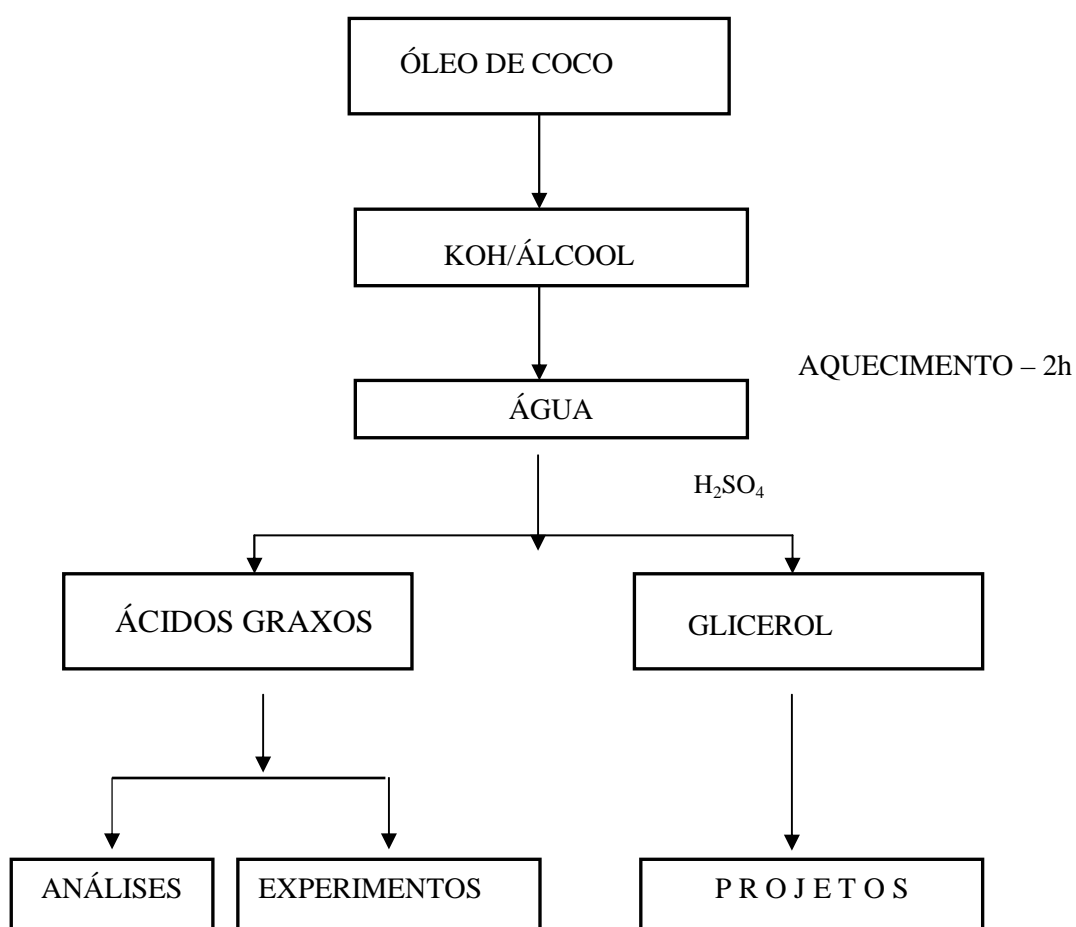
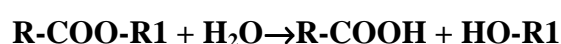


Figura 4.6 - Fluxograma do processo da hidrólise alcalina

4.3.2 – Hidrólise ácida

A hidrólise ácida dos triacilglicerídeos leva aos correspondentes ácidos carboxílicos - conhecidos como ácidos graxos. Este é o grupo mais abundante de lipídeos nos seres vivos, e são compostos derivados dos ácidos carboxílicos. A reação abaixo mostra como se dá o processo de hidrólise ácida:



4.3.2.1 - Procedimento Experimental da hidrólise ácida

A realização da extração ácida (Figura 4.7) se dá pelos mesmos processos da hidrólise alcalina. A única modificação do processo é que o meio é ácido e não básico.

O procedimento experimental consistiu na inserção de 30g de óleo de coco em balão de 500mL de fundo chato ou em tubos de Soxhlet, juntamente com solução 3N de HCl em álcool etílico. A mistura passou por aquecimento durante duas horas em manta aquecedora ou soxhlet com temperatura suficiente para permitir o refluxo. O material proveniente do refluxo foi transferido para um béquer de 500mL, resfriado e recebe 180mL de água

Na etapa seguinte, o líquido foi levado a um funil de decantação de 500mL até separação das fases. A fase aquosa foi mais densa e o ácido sobrenadante foi lavado duas vezes com 30 mL de água morna, agitando cautelosamente com movimentos circulares. Os ácidos graxos foram então separados da fase aquosa e medidos e pesados em proveta de 50 mL. O líquido orgânico foi passado em 10g de sulfato de sódio para retirada da água.

As amostras foram acondicionadas em frascos âmbar de 100mL para posterior análise cromatográfica; parte destas amostras foi armazenada em freezer para utilização em experimentos neste trabalho.

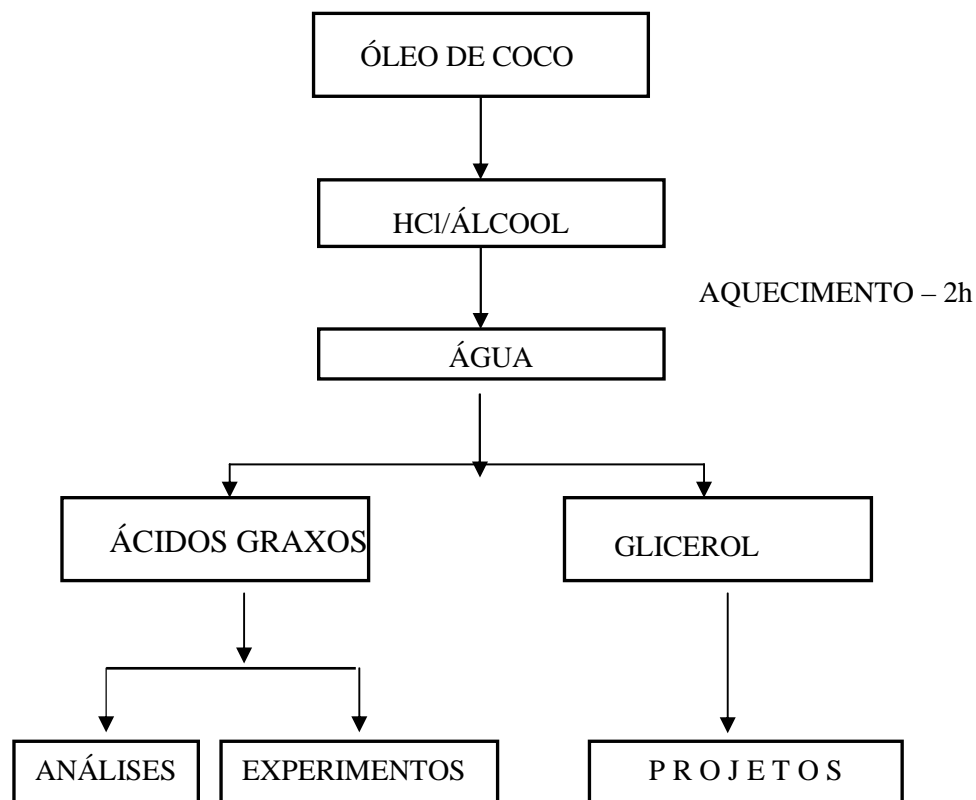


Figura 4.7 - Fluxograma do processo da hidrólise ácida

4.3.3 – Método Folch modificado

O método consiste em um tipo de extração lipídica realizada através do uso de solventes polares (clorofórmio, metanol). O princípio dessa metodologia está na diferença de solubilidade dos lipídios nos solventes citados. Os lipídios são mais solúveis no clorofórmio por apresentar maior coeficiente de partição.

4.3.3.1 – Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes utilizados no método folch modificado estão listados abaixo :

- Metanol
- Clorofórmio
- Cloreto de potássio
- Incubadora TECNAL
- Funil de buchner
- Bomba à vácuo
- Pipeta Pasteur
- Sulfato de sódio
- Vidro âmbar

4.3.3.2 -Procedimento experimental do método Folch modificado

O método realizado para extração lipídica consistiu no método FOLCH et al (1957). Utilizou-se nesta extração 30g de óleo de coco, cedido pela empresa COCO e CIA. O óleo foi lentamente homogeneizado com metanol e clorofórmio (1:2 v/v), perfazendo um volume de 200mL, com vigorosa agitação em incubadora por um tempo de 2h (Figura 4.8).



Figura 4.8– Incubadora onde o material é agitado por 2h

A mistura foi então filtrada sob vácuo em funil de buchner acoplado a um kitassato. O resíduo retido no filtro foi homogeneizado com metanol e clorofórmio (1:2 v/v) . Em seguida $\frac{1}{4}$ do volume de cloreto de potássio (0,88%) foram adicionados e a mistura foi novamente agitada. O líquido, deixado em repouso, formou duas fases, onde a fase menos densa é desprezada por aspiração com auxílio de uma pipeta Pasteur. À fase mais densa foi adicionada uma mistura de metanol e água destilada (1:1 v/v) e, novamente, foi realizada a agitação manual. Com a formação de duas novas fases, a fase sobrenadante foi desprezada por aspiração. A mistura foi então submetida à rotaevaporação com auxílio de um banho-maria a uma temperatura de 63°C (Figura 4.9). Quando necessário, a fração lipídica passou por uma quantidade de 10g de sulfato de sódio para garantir a retirada da água e depois foi suspensa em 5mL de clorofórmio, transferida para vidro âmbar sob atmosfera de nitrogênio e armazenada em freezer. O processo completo é apresentado na Figura 4.10



Figura 4.9 – Etapa de evaporação do solvente em rotavapor

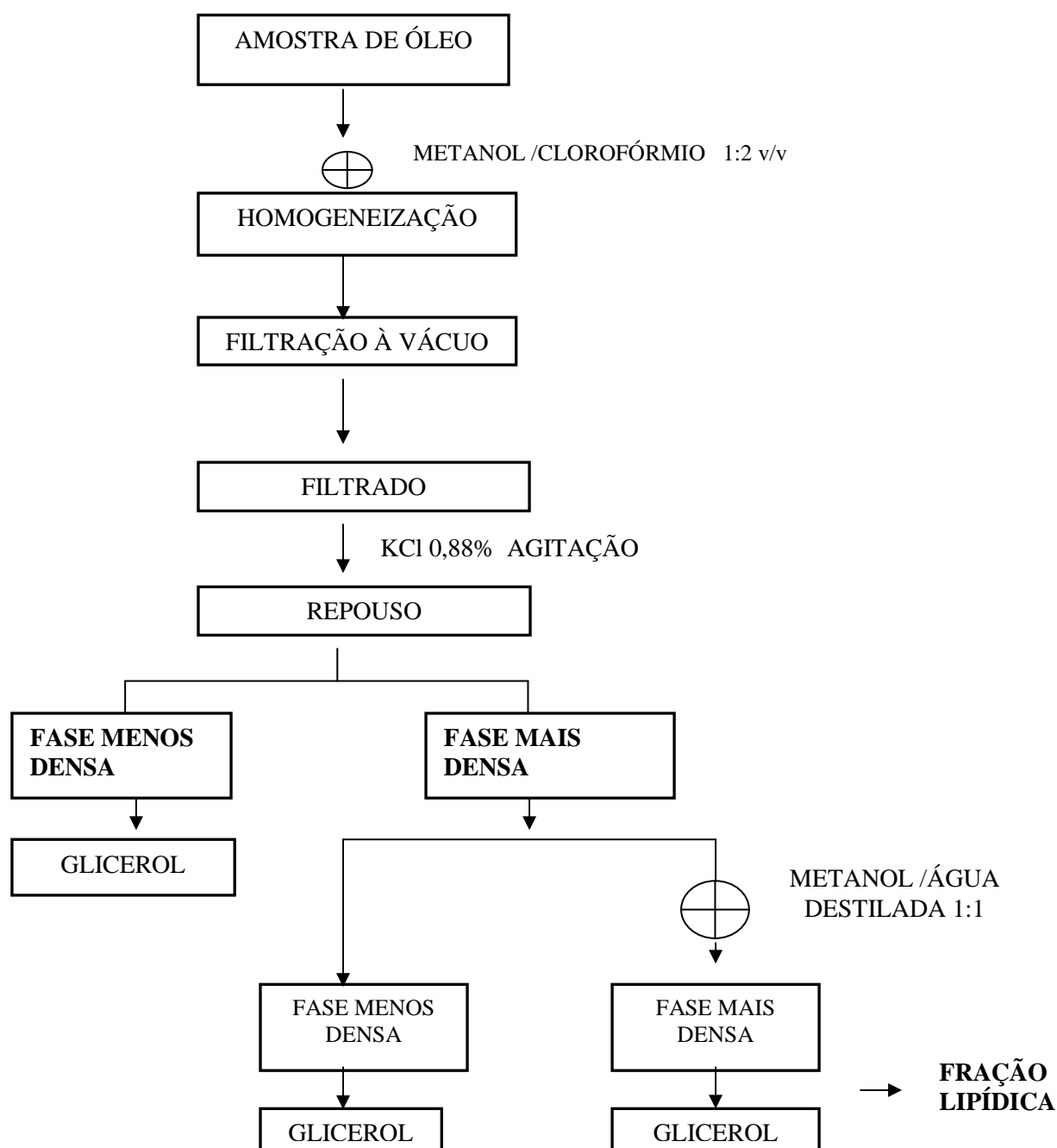


Figura 4.10 – Fluxograma do processo Folch modificado

4.3.4 – Análises cromatográficas

Os extratos das hidrólises alcalina e ácida, bem como o extrato obtido do método Folch modificado foram submetidos à análises cromatográficas para qualificação e quantificação dos ácidos graxos existentes, utilizando-se o seguinte equipamento: Sistema GC/MS - SHIMATZU (Equipado Com Cromatógrafo GC-17A e Sistema de detecção de massa QP5050).

O tipo de coluna utilizado foi: OV-5 (30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 µm). As condições operacionais do cromatógrafo foram: fluxo- 1,0 mL/min; velocidade- 36,5 cm/s; temperatura do detector- 280,0 °C; injetor-280,0 °C; gás de arraste- Hélio; fluxo total- 52,7 mL/min; programa de aquecimento da coluna- 80°C a 180°C (5,0 °C/min); 180°C-300°C (10 °C/min); 300°C por 8 min.

4.4 ETAPA IV– Testes de bancada

Os testes de bancada foram realizados com amostras reais de água produzida da ETAP de Guamaré-RN. O diluente, querosene de aviação, foi cedido pela PETROBRAS. O óleo de coco *in natura* e os ácidos graxos obtidos da hidrólise alcalina e pelo método Folch foram testados nas soluções de metais em concentrações variadas; foram realizadas análises de entrada e saída da água para verificar a eficiência do processo de extração/complexação. Outro teste realizado foi a utilização do óleo de coco *in natura* na complexação dos pesados. Este último teste se justifica pela sua simplificação técnica e econômica, principalmente quando se trata de aplicação industrial.

4.4.1 – Materiais e Reagentes

- Querosene de aviação
- Barra magnética
- Funil de decantação de 1000mL
- Beckers de 500mL
- Pipeta volumétrica de 5mL
- Provetas de 1000mL e 100mL

- Suporte para funis

4.4.2- Condições operacionais dos testes em bancada

Para a realização dos testes, foram estabelecidas condições a partir dos resultados de trabalhos realizados por Santana, 2008 (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Proporções das substâncias envolvidas

| Soluções (Fase orgânica/ Fase aquosa) | Relação Fase orgânica/água produzida (V:V) | Porcentagem de extratante em QAV (% Base volúmica) |
|--|--|---|
| ÁCIDO GRAXO + QAV/ ÁGUA PRODUZIDA | | |
| OLEO DE COCO <i>IN NATURA</i> + QAV/ ÁGUA PRODUZIDA | ½, 1/3, 1/6 | 0.25% - 0.5% - 1.0% |

4.4.3– Realização dos testes

O objetivo principal da realização dos testes de bancada foi a predição das condições operacionais dos experimentos no MDIF. Os testes de bancada foram importantes para uma avaliação prévia das variáveis de maior efeito na separação dos metais pesados em efluentes provenientes da indústria do petróleo. Durante a realização dos testes, foi possível verificar a interação dos elementos participantes da mistura – QAV +Extratante/ água produzida.

Os testes consistiram de inserção de 500mL da mistura, em funis de decantação de 1000mL, variando-se as proporções O/A (orgânico/aquoso), e a concentração de extratante em QAV .

Inicialmente, a água produzida, com uma concentração de 21ppm (pré-tratamento por Medeiros, 2008) e proveniente de separação em coluna MDIF foi homogeneizada e inserida em tambor de 5L. Foram preparados o óleo de coco *in natura* e os ácidos graxos obtidos por hidrólise alcalina (ácido graxo A). Os ácidos graxos da hidrólise ácida não foram testados pelo perigo do manuseio constante com ácidos fortes; os ácidos graxos do método folch não

apresentaram viabilidade econômica, já que requeria gastos com o reagente clorofórmio, bastante nocivo à saúde humana em constante uso.

Os testes foram subdivididos em 9 funis de decantação contendo no máximo 500mL de amostra cada (Figura 4.11); dois extratantes, então, foram testados: óleo de coco *in natura* e ácidos graxos A. Obtendo-se, no final, 18 experimentos. Na realização destes experimentos, para cada extratante em uso, a relação orgânico – aquoso foi variada entre 1/6, 1/3 e 1/2. A porcentagem de extratante, em relação à quantidade de QAV utilizado, variou de 0,25%, 0,5% e 1% (V:V).



Figura 4.11– Funil de separação apresentando fases não separadas totalmente

O primeiro extratante a ser testado foi o ácido graxo proveniente da extração alcalina (A). A relação orgânico/aquoso (1/3;1/2;1/6) foi definida (calculada) e medida em proveta de 100mL e 1000mL de capacidade, respectivamente, e transferida para bquer de 500mL. Em relação ao extratante/solvente utilizado (QAV), as quantidades de extratante utilizados (0,25%; 0,5% e 1%) foram calculadas e medidas com pipetas graduadas com capacidade de 5mL e 1mL. O solvente, junto com o extratante foram

submetidos à agitação com barra magnética em agitador, durante 15min para homogeneização das fases. Em seguida, adicionou-se a água contendo os metais pesados, agitando-se por mais 20 min. O mesmo procedimento foi seguido para o óleo de coco *in natura* (B). Os funis foram preparados e deixados no suporte para separação total das fases. A fase inferior (água tratada) foi retirada em 72 horas, submetida a algumas análises físico- químicas e enviada para o Laboratório do Núcleo de Pesquisa em petróleo para análise de ICP.

Na figura 4.12 são mostrados os funis de separação utilizados nos testes de bancada:



Figura 4.12– Visão Geral dos funis de decantação nos testes de bancada

Nas mesmas condições, realizaram-se os experimentos para o óleo de coco *in natura* como extratante (B).

Uma parte da fase mais densa dos funis (água tratada) foi submetida a análises físico-químicas: pH, em phmetro da marca TECNAL; condutividade, em condutivímetro da marca Digimer; turbidez, em turbidímetro HACH e TOG em equipamento Infracal TOG/TPH da Wilks Interprise Corp – MODELO HATR - T. A outra parte foi enviada para análise de ICP no Núcleo de Estudos de Petróleo e Gás Natural (NEPG – UFRN).

4.4.4 - Análises no equipamento ICP

A análise da água tratada em bancada foi realizada no Núcleo de Estudos de Petróleo e Gás Natural da UFRN, pela técnica de determinação de metais por ICP OES.

É uma técnica de espectrometria de emissão, que explora o fato de que os elétrons excitados emitem energia a um determinado comprimento de onda quando retornam ao estado fundamental. A característica fundamental deste processo é a emissão de energia em comprimentos de onda específicos para cada elemento. Embora cada elemento emita energia em múltiplos comprimentos de onda, na técnica de ICP é mais comum a seleção de um único comprimento de onda (ou alguns) para determinado elemento.

A técnica do ICP - OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) aplica-se a um grande número de metais. A amostra é introduzida dentro de uma câmara de mistura, onde é direcionada até o tubo central da tocha do ICP-OES. Os átomos da amostra em contato com a energia da fonte do plasma, produzem linhas de emissão específicas para cada elemento. A intensidade de cada linha é proporcional a concentração do elemento de interesse. A quantificação do metal se dá com a comparação do sinal analítico obtido na leitura da amostra, com uma curva analítica.

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP - OES) é reconhecida atualmente como uma técnica multielementar segura para as determinações da maioria dos elementos maiores, menores e traços. Entre as principais vantagens das metodologias do plasma, comparativamente com outras técnicas, podem ser destacados os baixos limites de detecção, altos níveis de precisão e exatidão, velocidade na determinação analítica, operação simples livre da maioria dos efeitos matriz e de interferências por ionização, e excelente linearidade nas curvas de calibração (tipicamente acima de ordem de 5 ordens de magnitude com o ICP OES).

4.5 Etapa V - Testes de complexação dos metais no MDIF

De posse dos resultados gerados pelos testes de bancada, o óleo “*in natura*” foi testado como extratante no MDIF por apresentar viabilidade econômica, quando este foi comparado aos ácidos graxos obtidos por hidrólise. O processo de complexação dos metais pesados foi avaliado utilizando-se água proveniente da ETAP Guamaré-RN contaminada com concentração desconhecida de metais e petróleo. A concentração da amostra avaliada foi definida com análises antes e após sua saída do MDIF. Nesta etapa, pretende-se fazer percolar, através do equipamento MDIF, preenchido com Querosene de Aviação (QAV) +extratante, a água de produção contaminada; ao reagir com a parte aniônica dos ácidos

carboxílicos (extratante), os metais formam complexos neutros e devem ficar solubilizados na fase orgânica; enquanto isso, o petróleo deve interagir com o QAV e ao final do processo, a água deve sair isenta dos contaminantes petróleo e metais na base da coluna. As amostras de entrada e saída da coluna foram analisadas por equipamento ICP. Os limites estabelecidos pelo CONAMA para lançamento de efluentes são: petróleo, 20ppm; Cd, 0,2ppm; Pb, 0,5ppm e Ni, 0,2ppm.

4.5.1 –Materiais utilizados

Os equipamentos utilizados são basicamente aqueles que compõem uma unidade de laboratório do MDIF e os demais acessórios para as operações auxiliares. Abaixo estão descritos os vários componentes utilizados:

1. Um equipamento tipo misturador-decantador à inversão de fases composto por: câmara de mistura, prato perfurado, câmara de decantação e câmara de separação;
2. Uma bomba à engrenagem tipo Micropump – Cole-Parmer, utilizada para alimentação da fase aquosa;
3. Uma bomba helicoidal com freqüencímetro - Netzsch, utilizada para alimentação da fase orgânica;
4. Duas caixas de 250 L, para armazenar a dispersão e a água tratada;
5. Um agitador mecânico, utilizado para homogeneizar a emulsão na caixa de entrada;
6. Um vaso separador de arraste em vidro para coleta da fase orgânica carregada;
7. Vidrarias diversas;
8. Capela;

A fase orgânica utilizada na extração do petróleo da água produzida foi o QAV (querosene de aviação) tendo em vista a utilização desse extratante nos trabalhos mais recentes (Medeiros, 2008 e Fernandes Jr, 2006). O inventário de QAV necessário foi fornecido também pela Petrobras UN-RN/CE.

4.5.2 - Procedimento Experimental

4.5.2.1 – Partes do MDIF

A água com concentração metálica e petróleo é armazenada no tanque do aquoso e mantida sob agitação constante para manter total homogeneização. O ponto de coleta da amostra da água para análise situa-se na saída da água para a bomba do aquoso, em fluxo. A água é bombeada pela bomba do aquoso para o topo do MDIF (Figura 4.13), entrando no aparelho através da câmara de mistura.

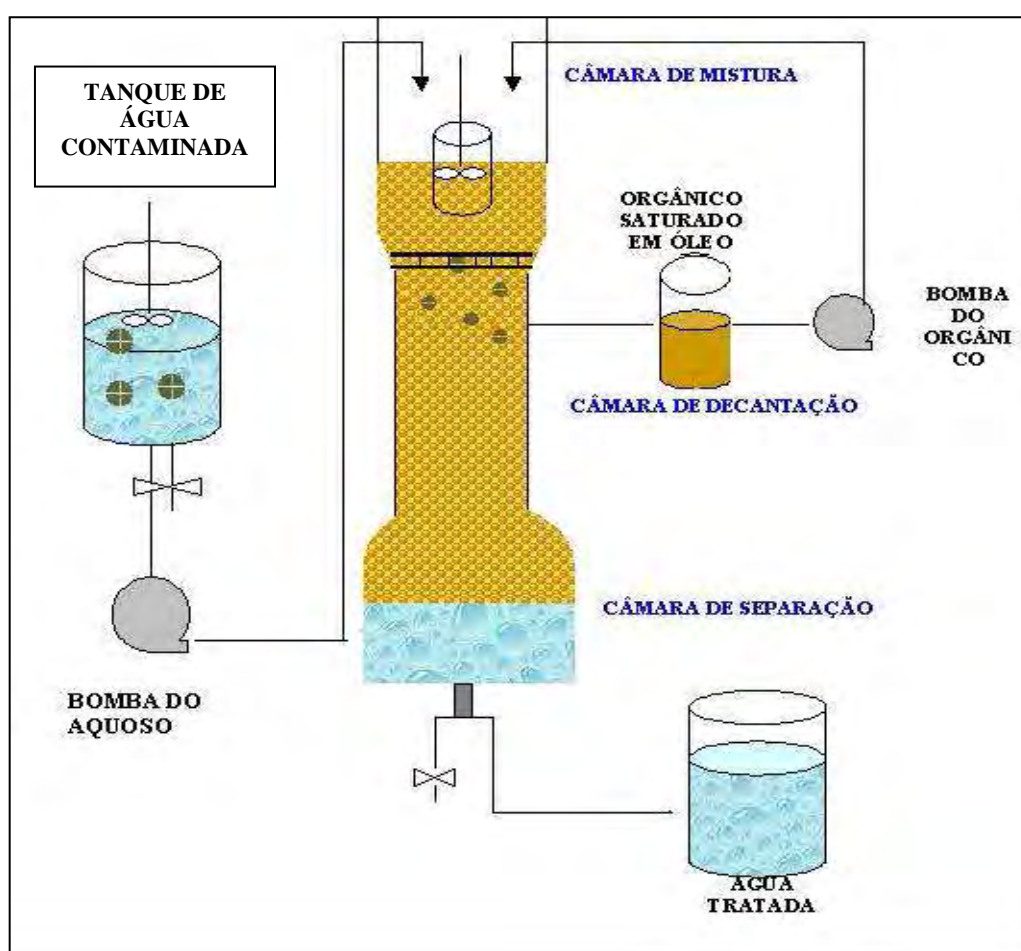


Figura 4.13 – Esquema Geral do equipamento de separação – MDIF

O QAV, junto com uma porcentagem do ácido extraído é bombeado do vaso separador para a câmara de mistura através da bomba do orgânico. Observa-se que as fases são admitidas na câmara de mistura em co-corrente. Promove-se a agitação no sistema através do agitador com a finalidade de transferir os contaminantes da fase aquosa para o solvente Extatante+QAV. A dispersão solvente carregado em água produzida transborda e atinge o leito de orgânico puro sobre o prato perfurado. A dispersão passa pelo prato

perfurado adentrando a câmara de decantação que está totalmente cheia do orgânico. As gotas transportadoras ao percorrerem o leito orgânico da câmara de decantação, vão liberando as gotas transportadas até a base do MDIF. Ao chegar à base do MDIF, a água de saída não deve conter metal, nem petróleo, que deve ter sido complexado e solubilizado na fase orgânica. O sistema possui no interior da câmara de decantação o solvente orgânico como fase contínua e as gotas transportadoras de água como fase dispersa. Assim sendo, ocorreu *uma inversão de fases* em relação às fases admitidas na câmara de mistura, o que justifica o nome de Misturador-Decantador à inversão de Fases.

Na câmara de separação, a gota transportadora atinge a interface orgânico/aquoso, onde coalesce. A água tratada sai pela base da câmara de separação, onde é realizada a coleta da amostra para análise, dirigindo-se para o tanque de água tratada.

O orgânico sai do MDIF pelo topo da câmara de decantação e é acumulado no vaso separador de água de arraste, onde é separado algum aquoso que tenha sido arrastado.

4.5.2.2 Preparação da água de produção no tanque do aquoso de entrada.

Segundo Fernandes Jr 2002, inicia-se a preparação da água de produção com antecedência de 30 minutos, onde se instalam as válvulas nas duas bocas do tambor contendo água de produção e deitam-se os tambores horizontalmente, visando a homogeneização. Em seguida, coletam-se dos tambores 100 litros de água de formação, medido em tambor graduado em litros e transfere-os para o tanque do aquoso de entrada (volume total do tanque igual a 250 litros).

Realiza-se uma agitação do tanque de aquoso com um motor a uma rotação de 250 rpm, durante 30 minutos. O tanque é munido de quatro defletores dispostos diametralmente. Após a agitação, é coletado o volume de 1000mL de amostra em dois frascos âmbar, separadamente, devidamente etiquetados E1 e E2 os quais são enviados para análise de TOG e ICP.

4.5.2.3 - Procedimento operacional com o MDIF

Segundo Fernandes Jr.(2002), para colocar o MDIF em operação, necessita-se estar de posse dos dados de agitação, concentração de extratante no QAV, relação orgânico/aquoso, vazão total. Procede-se a montagem do MDIF. Calcula-se o *tempo de residência* e o *tempo de regime* do teste, para tal considera-se o escoamento tipo *pistão* no interior da coluna e utilizam-se as Equações (22), (23) e (24) para cálculo do tempo de residência.

$$t_R = V_c / Q_t \quad (22)$$

onde:

t_R = tempo de residência no interior da coluna (h);

V_c = volume de controle do MDIF(L):

$$V_c = V_{mistura} + V_{decantação} + V_{separação} \quad (23)$$

Para coluna de 1,00 m ($V_c = 3,73L$);

Para coluna de 0,75 m ($V_c = 3,24 L$);

Para coluna de 0,50 m ($V_c = 2,75 L$);

$$Q_t = \text{vazão volumétrica total (L/h)} = \text{Vazão orgânico} + \text{Vazão aquoso} \quad (24)$$

Trambouze; van Landeghem; Wauquier (1984) recomendam utilizar a Equação (25) como regra prática para cálculo do tempo de regime em escoamento tipo pistão (plug-in-flow):

$$t_o = 7 t_R \quad (25)$$

onde:

t_o = tempo para o sistema atingir o regime estacionário.

Com os dados calculados do tempo de regime, liga-se a bomba do orgânico e preenche-se com o orgânico toda a câmara de separação e de decantação. Em seguida preenche-se a câmara de mistura com aproximadamente 30% do seu volume e completa-se o volume do Vaso Separador de Arraste com 2000 mL de orgânico. Na seqüência, desliga-se a bomba do orgânico. Direciona-se o efluente interligando-se a saída da água tratada com o tanque de água tratada.

Liga-se a bomba do aquoso e, com baixa vazão, envia-se a água de formação contendo os metais pesados para a câmara de mistura. Ao formar nível na câmara, liga-se o agitador regulando-o para a agitação estabelecida para o teste. Em seguida, liga-se a bomba do orgânico e admite-se o orgânico com a vazão calculada para o teste.

Com as bombas do aquoso e orgânico operando, observa-se a formação de nível líquido do aquoso na câmara de separação até 50% do volume desta. Atingido este patamar, aumenta-se a vazão do aquoso para a vazão determinada para o teste. Com as bombas operando nas vazões determinadas para o teste, estabilizam-se os níveis da câmara de mistura e da câmara de separação, através de duas purgas hidráulicas (controles manuais de níveis que utilizam o princípio dos vasos comunicantes). Após as bombas estarem operando nas suas vazões de teste e os dos níveis das câmaras de separação e mistura estarem estabilizados, considera-se a coluna em estado estacionário.

Para controle do tempo de operação da coluna aciona-se o cronômetro. Após o tempo de regime, procede-se a coleta das amostras de água da entrada da coluna e na saída de água tratada para descarte. Concluída as coletas, desliga-se o cronômetro.

Para a parada seqüencial da coluna procede-se da seguinte maneira: desliga-se a bomba do orgânico, o agitador da câmara de mistura, a bomba do aquoso e o agitador do tanque de água emulsionada. Fecha-se a saída de água tratada. Drena-se todo o líquido da coluna, usando a válvula de dreno na base da câmara de separação, para um tambor de descarte. Após o completo esvaziamento, desmonta-se e lava-se a coluna.

4.5.2.4 Coleta da amostra de água tratada na saída da coluna.

Inicia-se a coleta da água tratada pela identificação do ponto de coleta que se localiza na base da câmara de separação, em linha, com a saída de água tratada do misturador-decantador. Marca-se com lápis específico, o volume de 1000 mL, em dois frascos coletores de amostra. Etiquetam-se os dois frascos com as indicações S1 e S2, para o primeiro e segundo frascos, respectivamente (Fernandes Jr, 2002).

Abre-se a válvula de coleta para tambor de descarte atmosférico 10 minutos antes de se atingir o tempo de regime para o teste fechando-se simultaneamente a saída para o tanque de água tratada. Mantém-se o nível da interface água/orgânico constante no topo da câmara de separação. Após o tempo de regime para o teste, coleta-se para um frasco de vidro de 1000 ml a amostra a ser analisada até a marcação específica. Repete-se a coleta para o segundo frasco. Em seguida fecha-se a válvula de coleta e abre-se o fluxo para o tanque de água tratada.

4.5.2.5– Condições operacionais do sistema envolvido

Para a realização dos experimentos no misturador-decantador à inversão de fases, as variáveis estudadas foram: Agitação na câmara de mistura, concentração de extratante na fase orgânica, vazão e relação orgânico/ aquoso (O/A). Os experimentos foram realizados em duplicata e avaliou-se a eficiência de separação dos metais pesados e do petróleo. A análise qualitativa e quantitativa dos metais foi realizada em equipamento ICP, analisando-se a água de entrada e da água de saída do equipamento. No caso da análise de petróleo,

foram feitas leituras de TOG também em duplicata, na entrada e saída; o equipamento utilizado foi o Infracal TOG/TPH da Wilks Interprise Corp – MODELO HATR - T. Os ensaios foram realizados em ordem aleatória para evitar confusões e erros tendenciosos à resposta de eficiência. As análises de viscosidade nas substâncias envolvidas no sistema foram realizadas por viscosímetro da marca COLE PARMER; a densidade por picnometria; as tensões interfaciais e superficiais pelo método da gota pendente; índice de acidez e ácidos graxos livres, pelo método de Moretto (1986).

Na tabela 4.2 estão descritas as condições operacionais para os ensaios com o protótipo de laboratório MDIF, o planejamento experimental efetuado baseou-se em condições operacionais realizadas em trabalhos anteriores (Chiavenato, 1999 e Fernandes Jr, 2002):

Tabela 4.2 – Condições operacionais para os ensaios com o MDIF

| Ensaio | AGITAÇÃO(rpm) | CONCENTRAÇÃO DE | | RELAÇÃO O/A (V:V) |
|--------|---------------|--------------------|------------|----------------------|
| | | EXTRATANTE (% V:V) | VAZÃO(L/h) | |
| 12 | 900 | 0,4 | 85 | 2/5 |
| 19 | 700 | 0,1 | 71 | 1/3 |
| 8 | 500 | 1,0 | 85 | 2/5 |
| 2 | 500 | 0,4 | 57 | 2/5 |
| 1 | 500 | 0,4 | 57 | 1/5 |
| 28 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 18 | 1100 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 13 | 900 | 1,0 | 57 | 1/5 |
| 27 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 5 | 500 | 1,0 | 57 | 1/5 |
| 4 | 500 | 0,4 | 85 | 2/5 |
| 31 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 3 | 500 | 0,4 | 85 | 1/5 |
| 7 | 500 | 1,0 | 85 | 1/5 |
| 29 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

Os resultados obtidos foram divididos em cinco partes: I – Coleta da matéria-prima; II – Resultados das análises físico – químicas das substâncias envolvidas no sistema estudado; III – Resultados das rotas de extração dos ácidos graxos; IV – Resultados dos Testes de Extração de Metais em Bancada; e V – Resultados dos Testes de Extração de Metais no MDIF .

5.1 – Coleta da matéria-prima

O parâmetro para amostragem do óleo de coco na empresa COCO e CIA, localizada no município de São José de Mipibu, foi o índice de acidez, já que um dos enfoques do trabalho objetivou o isolamento dos ácidos graxos deste vegetal. O fato do índice de acidez variar de acordo com as etapas de produção da empresa (já que em diferentes pontos do processo havia uma grande mistura de matérias – primas de diferentes origens e características) indicou a necessidade de realização desta análise em vários pontos para investigação do melhor ponto a ser coletada a matéria-prima. Foram coletados 5L de óleo de coco em determinado ponto de amostragem do processo de produção (Reservatório), de acordo com o maior índice de acidez. O índice de acidez encontrado foi 4,2 mg KOH/g e o teor de ácidos graxos livres foi de 2,3%; valor compatível com óleo bruto.

Este óleo se enquadra pelo índice de acidez encontrado, como óleo vegetal bruto, segundo descrição dada na metodologia padrão alemã, 1995: DGF Seção C- Gorduras, C-V2 (88) (Esteves, W. et al, 1995). O óleo apresenta um alto teor de ácidos graxos livres, significando que o restante dos ácidos estaria ligado na forma de triglicerídeos.

5.2 - Resultados das análises físico – químicas das fases líquidas envolvidas no sistema estudado

Na tabela 5.1 estão os valores obtidos das análises físico-químicas das fases líquidas envolvidas no sistema estudado. Estas análises foram realizadas utilizando-se viscosímetro da marca SPINDER COLE PARMER, a densidade medida por picnometria, o pH através de phmetro da marca TECNAL e as tensões superficiais e interfaciais a partir de tensiômetro e método da gota pendente.

Tabela 5.1 – Propriedades das substâncias envolvidas no trabalho

| Substâncias envolvidas no Sistema | Viscosidade $\times 10^{-3}$ (Kg/ m.s) | Densidade (Kg/ m ³) | pH | Tensão superficial (dyna/ cm) |
|--------------------------------------|--|------------------------------------|------|-------------------------------------|
| ÓLEO DE COCO | | | | |
| <i>(in natura)</i> | 61,38 | 912,74 | 4,76 | 30,81 |
| ÁCIDOS GRAXOS (A) | | | | |
| | 1,21 | 777,61 | 5,78 | 24,87 |
| QUEROSENE DE AVIAÇÃO | | | | |
| | 1,22 | 775,47 | 6,60 | 24,95 |
| ÁGUA PRODUZIDA | | | | |
| | 1,08 | 993,60 | 7,95 | 72,45 |
| ÁGUA TRATADA | | | | |
| | 0,95 | 995,70 | 7,80 | 72,49 |

As análises foram realizadas em duplicata e os valores presentes na tabela representam a média entre os valores encontrados. Observou-se reprodutibilidade na execução desta etapa.

Foi realizada a análise cromatográfica do óleo de coco in natura para fins comparativos da porcentagem dos ácidos graxos encontrados com a literatura. Estes resultados estão apresentados na tabela 5.2, considerando uma porcentagem de 100% para os ácidos graxos.

Tabela 5.2 – Comparação dos resultados dos ácidos graxos do óleo de coco com a literatura

| ÁCIDOS GRAXOS | KEENAN E KREVALIS (1992) | SANTANA (2008) | PRESENTE TRABALHO |
|----------------------|---------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| Capróico | 0-1 | 0,3 | 0,34 |
| Caprílico | 5-10 | 4,8 | 4,99 |
| Cáprico | 5-10 | 4,2 | 4,22 |
| Láurico | 43-53 | 41,3 | 40,48 |
| Mirístico | 15-21 | 20,6 | 19,41 |
| Palmítico | 7-11 | 12,4 | 11,29 |
| Estearico | 2-4 | 2,8 | 2,47 |
| Oleico | 6-8 | 10,0 | 10,96 |
| Linoleico | 1-3 | 3,7 | 5,93 |

Os resultados da tabela 5.2 mostram que o óleo de coco in natura apresenta porcentagens de ácidos graxos compatíveis com as porcentagens obtidas em literatura. O ácido láurico é o principal componente, apresentando uma porcentagem de 40,48%.

5.3 – Resultados das rotas de obtenção dos ácidos graxos a partir do óleo de coco

5.3.1 – Resultados da hidrólise alcalina – Refluxo do álcool em manta

Realizada a etapa de isolamento dos ácidos graxos por hidrólise alcalina em manta de aquecimento, estes ácidos foram pesados e armazenados em vidro âmbar, à baixa temperatura para realização das análises físico - químicas, além das análises qualitativa e quantitativa, via cromatografia.

Foram realizadas ainda simulações com água tratada obtida no desenvolvimento do trabalho de Medeiros (2008), utilizando-se QAV como diluente e proporções diferentes do extratante (ácidos graxos) para observações sobre a tensão interfacial. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Tensão interfacial para sistemas tipo ácido graxo A / água tratada

| Sistemas | Tensão interfacial (dyna/ cm) |
|---|--|
| QAV (1:1) / ÁGUA TRATADA | 41,16 |
| ÁCIDO GRAXO A (1% EM QAV) / ÁGUA TRATADA | 21,92 |
| ÁCIDO GRAXO A (0,50% EM QAV) / ÁGUA TRATADA | 24,24 |
| ÁCIDO GRAXO A (0,25% EM QAV) / ÁGUA TRATADA | 27,43 |

Estes resultados demonstram que a utilização dos ácidos graxos obtidos a partir da hidrólise alcalina no sistema água tratada/QAV provocam uma diminuição da tensão interfacial à medida que são adicionados ao solvente, em forma crescente de sua porcentagem. Dessa maneira, o acréscimo de ácidos graxos A no sistema pode causar variação do tamanho das bolhas geradas no prato perfurado e influenciar na eficiência de separação.

Os resultados de cromatografia apresentados na tabela 5.4 confirmam a maior porcentagem para o ácido láurico (24,08%), extraído com um tempo de retenção de 17,32 min, porém os resultados, nessa etapa, mostraram que a extração poderia ser melhorada, visto a presença de alguns ésteres no produto final, o que evidencia a formação de reações laterais. O cromatograma da análise relativa aos ácidos graxos está no ANEXO 01.

Tabela 5.4 – Tabela de análise qualitativa e quantitativa dos ácidos graxos obtidos por manta de aquecimento

| <i>NOME COMUM</i> | <i>FÓRMULA MOLECULAR</i> | <i>MASSA MOLAR</i> | <i>TEMPO DE RETENÇÃO (min)</i> | <i>% RELATIVA</i> |
|--------------------|--|--------------------|--------------------------------|-------------------|
| Ácido capríco | C ₆ H ₁₂ O ₂ | 116 | 3,60 | 0,09 |
| Caproato de etila | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144 | 3,96 | 0,22 |
| Ácido caprílico | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144 | 7,41 | 2,56 |
| Caprilato de etila | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 172 | 7,75 | 2,50 |
| Ácido cáprico | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 172 | 12,09 | 1,90 |
| Caprato de etila | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 200 | 12,62 | 1,76 |
| Ácido láurico | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 200 | 17,32 | 24,08 |
| Laurato de etila | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 228 | 17,59 | 18,83 |
| Ácido mirístico | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 228 | 21,48 | 12,14 |
| Miristato de etila | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | 21,87 | 9,99 |
| Ácido palmítico | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | 24,49 | 6,35 |
| Palmitato de etila | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 284 | 24,84 | 6,03 |
| Ácido oléico | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282 | 26,60 | 5,61 |
| Linoleato de etila | C ₂₀ H ₃₆ O ₂ | 308 | 26,79 | 2,23 |
| Oleato de etila | C ₂₀ H ₃₈ O ₂ | 310 | 26,86 | 4,30 |
| Estearato de etila | C ₂₀ H ₄₀ O ₂ | 312 | 27,12 | 1,27 |

A quantidade de ácido láurico (componente majoritário do óleo de Coco) depende da qualidade da matéria prima utilizada, condições de cultivo, região produtora, etc. Se a matéria prima for muito boa este teor oscila entre 40-50%. Os outros ácidos principais são: mirístico, palmítico, caprílico, oléico, cáprico, esteárico, linoléico, capróico, (nomes usuais). Quando a matéria prima não é muito boa, este teor pode ser menor, justificando, assim, a porcentagem encontrada para este óleo. A tabela 5.4 apresenta uma porcentagem de ácido láurico de 24,08%, num total de 52,73% de ácidos graxos na amostra. Em relação ao óleo de coco in natura, tabela 5.2, a porcentagem de ácido láurico extraído em manta perfaz 59,48%.

5.3.2 – Resultados da hidrólise alcalina – Refluxo do álcool em Extrator Soxhlet

Devido à pequena quantidade de massa de ácidos graxos obtidas por experimento na extração via manta aquecedora, foram realizados experimentos em extrator Soxhlet da marca Tecnal, com objetivo de isolar os ácidos graxos, a partir de hidrólise alcalina com uma quantidade maior de matéria – prima, em menor tempo, sendo o extrator composto por 8 tubos de vidro que comportam a matéria – prima. O cromatograma da análise relativa aos ácidos graxos está no ANEXO 02. Os resultados da cromatografia estão na tabela 5.5:

Tabela 5.5 – Análise qualitativa e quantitativa dos ácidos graxos obtidos por extrator sohxlet

| <i>NOME COMUM</i> | <i>FÓRMULA MOLECULAR</i> | <i>MASSA MOLAR</i> | <i>TEMPO DE RETENÇÃO (min)</i> | <i>% RELATIVA</i> |
|--------------------|--|--------------------|--------------------------------|-------------------|
| Ácido caprílico | C ₈ H ₁₆ O ₂ | 144 | 7,15 | 1,89 |
| Caprilato de etila | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 172 | 7,70 | 2,32 |
| Ácido cáprico | C ₁₀ H ₂₀ O ₂ | 172 | 11,86 | 1,25 |
| Caprato de etila | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 200 | 12,58 | 2,03 |
| Ácido láurico | C ₁₂ H ₂₄ O ₂ | 200 | 16,89 | 28,08 |
| Laurato de etila | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 228 | 17,47 | 23,36 |
| Ácido mirístico | C ₁₄ H ₂₈ O ₂ | 228 | 21,25 | 10,14 |
| Miristato de etila | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | 21,80 | 11,42 |
| Ácido palmítico | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | 24,37 | 2,85 |
| Palmitato de etila | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 284 | 24,79 | 6,68 |
| Ácido esteárico | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 284 | 26,50 | 2,27 |
| Ácido linoléico | C ₁₈ H ₃₂ O ₂ | 280 | 26,75 | 1,42 |
| Ácido oléico | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282 | 26,81 | 5,34 |

| | | | | |
|--------------------|-------------------|-----|-------|------|
| Estearato de etila | $C_{20}H_{40}O_2$ | 312 | 27,08 | 0,94 |
|--------------------|-------------------|-----|-------|------|

Comparando-se os resultados das análises, via cromatografia, do ácido láurico obtido em manta de aquecimento (24,08%) e daquele obtido a partir de extrator Soxhlet (28,08%) (Tabela 5.5) pode-se perceber a diferença entre os resultados, favorecendo à metodologia de extração utilizando o equipamento Soxhlet. Outro fator a ser considerado para escolha da extração por aparelho Soxhlet foi a quantidade de ácido graxos extraída por experimento realizado. Observa-se uma porcentagem de ácido láurico de 28,08%, de um total de 53,24% de ácidos graxos na amostra. Em relação ao óleo de coco in natura, tabela 5.3, o ácido láurico extraído da hidrólise alcalina em Soxhlet perfaz 69,36%. A figura 5.1 mostra como se apresentam os principais ácidos graxos do óleo de coco em termos comparativos:

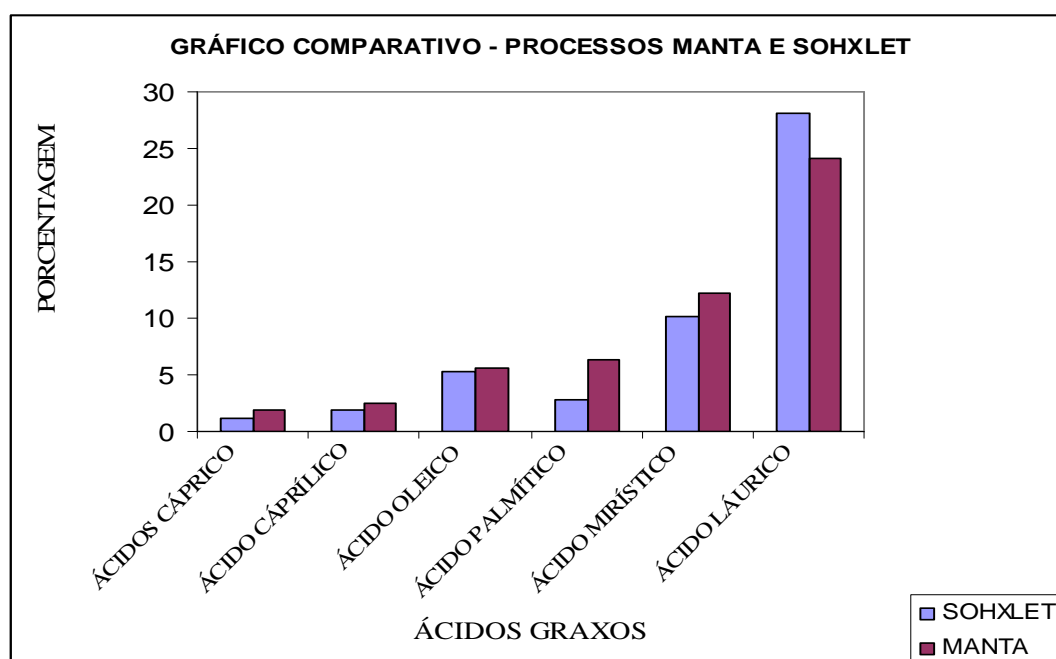


Figura 5.1 - Eficiências de obtenção entre os processos de Manta e Soxhlet

A figura 5.1 mostra a melhor eficiência de extração obtida com o aparelho Soxhlet, principalmente no que diz respeito à porcentagem de ácido láurico. Vale salientar que o aparelho Soxhlet permite ainda duplicar ou até mesmo triplicar a quantidade de ácidos graxos obtidos por experimento. A partir destes resultados, as hidrólises alcalina e ácida passaram a ser realizadas em extrator Soxhlet. Assim, em um mesmo experimento, foi

possível realizar análises em triplicata, obtendo-se então ácidos graxos em maior quantidade (massa), com um menor gasto de tempo e energia.

5.3.3 – Resultados finais das hidrólises alcalina e ácida e do método Folch

Após vários experimentos, foi possível realizar uma análise mais aprofundada sobre os ácidos graxos obtidos a partir das hidrólises alcalina e ácida, bem como daqueles obtidos pelo método Folch. Os resultados referentes ao óleo de coco in natura também foi um critério para prosseguir nas etapas do trabalho. Todos os experimentos foram realizados em triplicata nesta fase, pois o extrator Soxhlet assim permitia.

A tabela 5.6 apresenta as propriedades dos ácidos graxos para diferentes rotas de extração:

Tabela 5.6 – Propriedades dos ácidos graxos obtidos nas rotas de extração

| Substâncias | Viscosidade $\times 10^{-3}$ (Kg/ m.s) | Densidade (Kg/ m ³) | pH | Tensão superficial (dyna/ cm) |
|--------------------------------|--|------------------------------------|------|----------------------------------|
| ÁCIDOS A Hidrólise alcalina | 1,209 | 777,61 | 5,78 | 24,87 |
| ÁCIDOS B Hidrólise ácida | 3,92 | 856,1 | 2,15 | 28,46 |
| ÁCIDOS C Método Folch | 4,67 | 1136,90 | 6,87 | 27,83 |
| Óleo de coco | 61,38 | 912,74 | 4,76 | 30,81 |

Na tabela 5.7 os altos índices de acidez encontrados mostram que as amostras A e B são constituídas de ácidos graxos, com valores confirmados em literatura. Já no caso do ácidos tipo C os valores podem ser justificados pela presença de outros componentes.

Tabela 5.7 – Valores de rendimento e índices de acidez dos ácidos graxos e do óleo de coco

| Substâncias | Massa obtida de ácidos graxos (g) | Porcentagem em massa de extração em 30g de óleo de coco (%) | Índice de acidez mgKOH |
|--------------------------------|-----------------------------------|---|------------------------|
| ÁCIDOS A Hidrólise alcalina | 23,32 | 77,73 | 166,3687 |
| ÁCIDOS B Hidrólise ácida | 24,88 | 82,93 | 170,3652 |
| ÁCIDOS C Método Folch | 11,36 | 37,87 | 6,11 |
| Óleo de coco | ----- | ----- | 4,2 |

De acordo com a tabela 5.7 percebe-se que os resultados encontrados pelo método Folch não atendem, pelo menos a princípio, aos objetivos do trabalho por apresentar uma baixa eficiência de rendimento (isto é visto na tabela 5.7) de ácidos graxos (tipo C) e alto custo de reagentes. Sendo assim, a continuação com esta rota mostrou-se inviável após alguns testes. Os resultados em massa de ácidos graxos obtidos pelas hidrólises ácida 24,88g e alcalina 23,32g se apresentaram bastante próximos. Além disso, os índices de acidez de ambos (Tabela 5.7), bem como as análises cromatográficas, demonstraram que estas rotas foram satisfatórias do ponto de vista do rendimento dos ácidos. Por outro lado, o manuseio constante do reagente ácido, de grande risco para o operador, são fatores que evidenciaram a seqüência dos trabalhos com utilização dos extratantes ácidos graxos A e óleo de coco in natura.

Na tabela 5.8 observam-se as porcentagens comparativas de ácidos graxos obtidos por diferentes rotas. Para os ácidos graxos com porcentagem menor que a do ácido láurico, mas com valores significativos, como por exemplo, ácido mirístico e ácido palmítico apresentam valores bem próximos para todas as extrações, mostrando que o processo experimental foi realizado com sucesso, demonstrando reprodutibilidade, já que foram testes realizados em triplicata, sendo calculada uma média.

Tabela 5.8 – Tabela comparativa das análises qualitativas e quantitativas dos ácidos obtidos em diferentes rotas

| ÁCIDOS GRAXOS ANALISADOS | Óleo de coco (%) | Ácido A Hidrólise Alcalina (%) | Ácido B Hidrólise Ácida (%) | Ácido C Método Folch (%) |
|-----------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Ácido Láurico | 40,48 | 34,494 | 34,448 | 32,971 |
| Ácido mirístico | 19,41 | 16,432 | 16,401 | 15,796 |
| Ácido palmítico | 11,29 | 9,408 | 9,433 | 9,081 |
| Ácido oleico | 10,96 | 8,690 | 8,732 | 8,390 |
| Ácido linoleico | 5,93 | 4,678 | 4,698 | 4,520 |
| Ácido caprílico | 4,99 | 4,075 | 4,334 | 4,323 |
| Ácido cáprico | 4,22 | 3,450 | 3,646 | 3,665 |
| Ácido Esteárico | 2,47 | 1,966 | 2,037 | 2,053 |
| Ácido Capróico | 0,34 | 0,245 | 0,266 | 0,227 |
| Total | 100,000 | 83,438 | 83,995 | 81,026 |

Comparando-se estas concentrações de ácidos graxos com aquelas de Keenan e Krevalis (1992) Tabela 5.2, verifica-se que a porcentagem de ácido láurico encontra-se um pouco abaixo da faixa de concentração para este ácido, certamente pelas condições de acondicionamento do óleo de coco, mas confirma a maior concentração esperada para este ácido no óleo vegetal. Os ácidos caprílico, cáprico, oléico e linoleico apresentam valores bem próximos às faixas da literatura. Os demais ácidos graxos qualificados e quantificados por cromatografia encontram-se dentro das faixas de porcentagens esperadas. Outra referência de quantificação para os ácidos graxos está no trabalho de Santana (2008).

Na Análise do óleo in natura, obteve-se como resultado um teor de 40,48% de ácido láurico. Entretanto, isto não indica se o mesmo está na forma combinada (triglicerídeo) ou na forma livre (ácido graxo).

Na base de cálculo, 100,0% representam a porcentagem total de ácidos graxos no óleo (ligado ou livre); O percentual de 40,48% representam o total de ácido láurico presente no óleo (ligado ou livre). As rotas apresentaram os seguintes valores de ácidos graxos totais obtidos : alcalina, 83,438%; ácida, 83,995%; Folch 81,026%.

O cálculo será baseado em

100% de ácidos graxos e 40,48% de ácido láurico

a) Hidrólise Alcalina

A amostra resultante da hidrólise alcalina contém 83,44% dos ácidos graxos totais do óleo. O restante (16,56%) provavelmente foi transformado em alguma reação lateral (a mais provável é a de esterificação, com a formação do éster correspondente).

A amostra hidrolisada pelo método da hidrólise alcalina contém 85,22% do ácido láurico total presente no óleo. O restante (14,78%) provavelmente foi transformado em alguma reação lateral (a mais provável é a de esterificação, com a formação do laureato de etila).

b) Hidrólise ácida

A amostra resultante da hidrólise ácida contém 83,99% dos ácidos graxos totais do óleo. O restante (16,01%) provavelmente foi transformado em alguma reação lateral (a mais provável é a de esterificação, com a formação do éster correspondente).

A amostra hidrolisada pelo método da hidrólise ácida contém 85,10% do ácido láurico total presente no óleo. O restante (14,90%) provavelmente foi transformado em alguma reação lateral (a mais provável é a de esterificação, com a formação do laureato de etila).

c) Método Folch

A amostra hidrolisada pelo método Folch contém 81,03% dos ácidos graxos totais do óleo. O restante (18,97%) provavelmente foi transformado em alguma reação lateral (a mais provável é a de esterificação, com a formação do éster correspondente) ou pela presença de outros componentes arrastados por esse método, conforme literatura.

A amostra hidrolisada pelo método Folch contém 81,45% do ácido láurico total presente no óleo. O restante (18,55%) provavelmente foi transformado em alguma reação lateral (a mais provável é a de esterificação, com a formação do laureato de etila).

Nesta figura se apresenta uma comparação em porcentagem dos principais ácidos graxos lidos em cromatografia para as diferentes rotas. Ressalta-se que o extrato de ácidos de referência “Ácido A” é resultante da hidrólise alcalina, o de referência “Ácido B” corresponde ao extrato resultante da hidrólise ácida e o “Ácido C” se relaciona ao extrato obtido pelo método Folch. Verifica-se que o óleo de coco in natura apresentou uma alta porcentagem de ácido láurico, porém, evidenciam-se valores bastante próximos obtidos das hidrólises e do método Folch, contudo, o fato do óleo de coco se mostrar uma alternativa economicamente viável, sem necessidade de adição de reagentes, faz dele uma opção bastante promissora no âmbito dos testes de bancada e com o protótipo do MDIF.

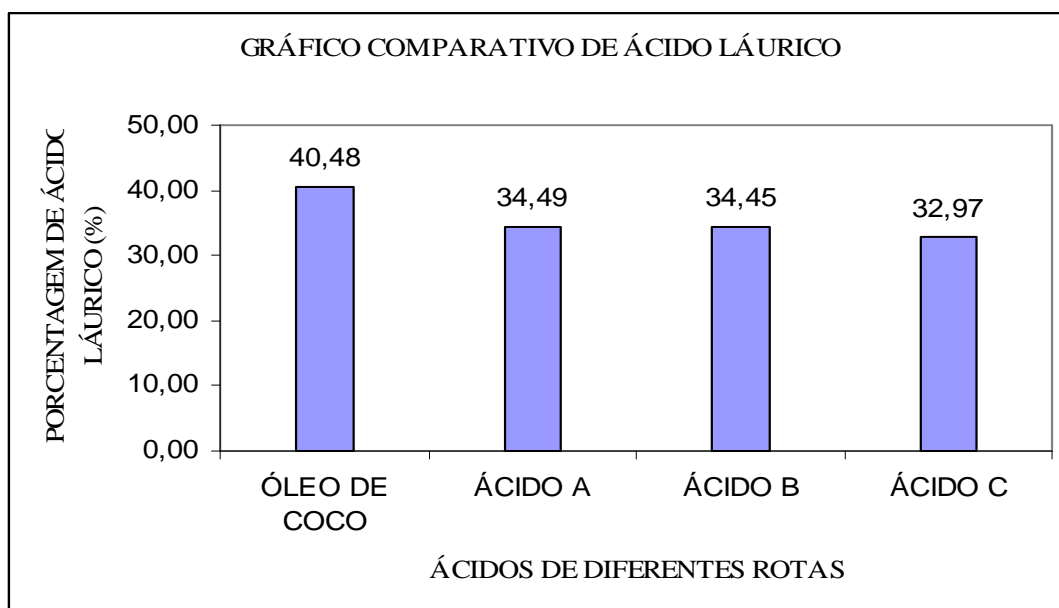


Figura 5.2 – Gráfico de colunas dando enfoque à porcentagem de ácido láurico obtido nas rotas de extração

A figura 5.2 apresenta o gráfico em colunas e enfatiza o ácido láurico, que é o ácido graxo de interesse, em relação ao trabalho. Comparando-se o óleo de coco em relação às três diferentes rotas de extração, observou-se que a porcentagem de ácido láurico é similar, mas que algumas condições da extração, o uso de determinados reagentes e de alguns equipamentos, direcionam os trabalhos futuros para utilização dos ácidos graxos A e do óleo de coco in natura. Em literatura, verificou-se uma porcentagem média de 44% de ácido láurico no óleo de coco, porém, o valor encontrado no trabalho (40,48%) pode ser justificado por alguma perda do processo de extração ou até mesmo pelas condições de armazenamento do óleo quando coletado na COCO e CIA.

5.4 – Resultados de extração com experimentos de bancada

Os resultados dos testes de bancada foram realizados utilizando como extratantes os ácidos graxos A, referentes à extração por hidrólise alcalina e o óleo de coco in natura. Variaram-se nesse caso o tipo de extratante, a porcentagem de extratante diluída em QAV (a ficha de informação de segurança do produto encontra-se no ANEXO 03) e a relação volumétrica orgânico / aquoso. O extratante obtido pela hidrólise ácida não foi utilizado pelo perigo de manuseio constante do reagente ácido. Em relação ao método Folch, a baixa eficiência de obtenção da fração lipídica e o alto custo do reagente clorofórmio

impossibilitaram a continuação dos testes com este extratante. Foram determinados parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica, turbidez- Anexo 04) da água de saída (água tratada) dos funis de decantação, bem como análise de óleo e graxas (TOG) e de metais pesados pela técnica de ICP.

As amostras foram etiquetadas como uma matriz, onde as variáveis mudavam com as linhas e colunas. A matriz apresentava três linhas devido aos três extratantes e três colunas porque cada extratante variava de 0,25 a 1,00% e relações orgânico/aquoso de $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ e $\frac{1}{6}$. A amostra de água passou por um pré-tratamento no protótipo de laboratório do MDIF. Para uma entrada de água com 21ppm de concentração (amostra pré-tratada no MDIF por Medeiros, 2008), observou-se uma considerável retenção do petróleo no extratante, confirmada pela análise de TOG (90,45% de eficiência de separação), para relação O/A de $\frac{1}{3}$ e com 0,25% de extratante no QAV (Tabela 5.10). A separação do petróleo pôde ser observada tanto para o extratante ácido graxo A, quanto para o extratante óleo de coco, que mostrou essa mesma porcentagem de separação (90,45%) para uma relação O/A de $\frac{1}{6}$ e com 0,25% de extratante no QAV. Estes resultados foram os primeiros indícios da possibilidade de extração simultânea de petróleo e metais pesados nas águas de produção.

No que diz respeito ao uso do extratante ácido graxo A, observou-se bons resultados de separação para o níquel, através de análise ICP, sob as mesmas condições em que o petróleo foi bem extraído, mostrando 40% de separação do metal, na relação O/A de $\frac{1}{3}$ e com 0,25% de extratante no QAV (Tabela 5.11) . O cádmio e o chumbo apresentaram valores inconsistentes na água de saída, ou seja, concentrações maiores do que aqueles obtidos na análise de entrada. Isso pode ter sido ocasionado por erro operacional ou contaminação no envio das amostras. O cádmio mostrou uma separação de 50%, na relação O/A de $\frac{1}{3}$ e com 0,50% de ácido A no QAV e 20% de separação na relação O/A de $\frac{1}{6}$, com 0,25% de ácido A no QAV (Tabela 5.12).

Tabela 5.9 – Resultados das análises físico-químicas e de TOG para os ácidos graxos A

| CONDIÇÕES DOS TESTES | | | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Amostra | A11 | A12 | A13 | A21 | A22 | A23 | A31 | A32 | A33 |
| EXTRATANTE / QAV (%) | 0,25 | 0,5 | 1 | 0,25 | 0,5 | 1 | 0,25 | 0,5 | 1 |
| RELAÇÃO O/A | 1/2 | | | 1/3 | | | 1/6 | | |
| RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA TRATADA | | | | | | | | | |
| PH DA ÁGUA TRATADA | 8,00 | 8,07 | 7,94 | 8,42 | 8,2 | 8,16 | 8,18 | 8,08 | 8,14 |
| TURBIDEZ (NTU) DA ÁGUA TRATADA | 26,7 | 31,3 | 66,4 | 34,6 | 49,9 | 36,3 | 62,9 | 62,9 | 80,3 |
| CONDUTIVIDADE DA ÁGUA TRATADA (µs/cm) | 628 | 717 | 707 | 547 | 564 | 582 | 610 | 620 | 641 |
| TOG DA ÁGUA TRATADA (PPM) | 16 | 11 | 11 | 02 | 05 | 16 | 17 | 19 | 20 |

Tabela 5.10– Resultados de ICP para os ácidos graxos A

| METAL | VMP | MDIF entrada | A11 | A12 | A13 | A21 | A22 | A23 | A31 | A32 | A33 |
|--------|--------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CÁDMIO | 0,0100 | < LD | 0,021 | 0,012 | 0,013 | < LD | 0,005 | < LD | 0,008 | 0,016 | 0,015 |
| CHUMBO | 0,0330 | < LD | < LD | 0,007 | 0,007 | < LD | 0,008 | 0,008 | < LD | 0,008 | 0,007 |
| NÍQUEL | 0,0250 | 0,020 | 0,013 | 0,015 | 0,015 | 0,012 | 0,015 | 0,012 | 0,012 | 0,015 | 0,015 |

VMP – VALOR MÁXIMO PERMITIDO LD – LIMITE DETECTÁVEL

Em relação à utilização do óleo de coco in natura (Tabela 5.11), observou-se extração do petróleo, porém, os resultados para extração de metais não puderam ser visualizados por apresentar concentrações abaixo do limite detectável pelo equipamento para o Cd e o Pb (Tabela 5.12). Já no caso do níquel, o fato dos valores de saída terem apresentado concentrações abaixo do limite detectável ainda são um fator positivo para o objetivo dos testes, já que pôde ser feita a leitura de entrada.

Concluiu-se a partir das análises de bancada que o extratante ácido graxo A e o óleo de coco, sob condições mais favoráveis (variando-se condições de trabalho do MDIF) poderia extrair petróleo e metais pesados ao mesmo tempo.

Tabela 5.11 – Parâmetros físico- químicos e de TOG para o óleo de coco

| CONDIÇÕES DOS TESTES | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| AMOSTRA | B11 | B12 | B13 | B21 | B22 | B23 | B31 | B32 | B33 |
| EXTRATANTE/ QAV (%) | 0,25 | 0,5 | 1 | 0,25 | 0,5 | 1 | 0,25 | 0,5 | 1 |
| RELAÇÃO O/A | 1/2 | | | 1/3 | | | 1/6 | | |
| RESULTADOS DAS ANÁLISES FÍSICO- QUÍMICAS | | | | | | | | | |
| PH | 8,88 | 8,79 | 8,69 | 8,59 | 8,71 | 8,77 | 860 | 8,60 | 8,60 |
| TURBIDEZ (NTU) | 8,7 | 6,75 | 7,71 | 7,56 | 6,69 | 7,16 | 5,19 | 5,12 | 6,51 |
| DA ÁGUA | | | | | | | | | |
| TRATADA | | | | | | | | | |
| CONDUTIVIDADE | 612 | 639 | 653 | 683 | 706 | 712 | 644 | 730 | 726 |
| (µs/cm) | | | | | | | | | |
| TOG (PPM) | 3 | 00 | 10 | 12 | 11 | 0.0 | 01 | 03 | 0.0 |

Tabela 5.12 – Resultados de ICP para o óleo de coco

| Metal | VMP | MDIF entrada | B11 | B12 | B13 | B21 | B22 | B23 | B31 | B32 | B33 |
|---------------|--------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cádmio | 0,0100 | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD |
| Chumbo | 0,0330 | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD |
| Níquel | 0,0250 | 0,020 | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD | < LD |

A tabela 5.13 mostra um comparativo dos resultados de extração nos testes de bancada, a partir dos extratantes ácidos graxo A e óleo de coco para níquel e petróleo.

Tabela 5.13 – Comparativo de eficiência de extração de Níquel e petróleo com os dois tipos de extratantes utilizados.

| PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO | | | |
|-------------------------|---------------|--------------|--------------|
| O/A | Ácido graxo A | | Óleo de coco |
| Fração | Petróleo (%) | Ni (%) | Petróleo (%) |
| 1/2 | 23,80 | 35,00 | 85,71 |
| 1/2 | 52,38 | 25,00 | 100 |
| 1/2 | 52,38 | 25,00 | 52,38 |
| 1/3 | 90,45 | 40,00 | 42,86 |
| 1/3 | 76,19 | 25,00 | 47,61 |
| 1/3 | 23,80 | 40,00 | 100 |
| 1/6 | 19,05 | 40,00 | 90,45 |
| 1/6 | 9,50 | 25,00 | 85,71 |
| 1/6 | 4,50 | 25,00 | 100 |

Verifica-se na tabela 5.13 uma expressiva separação de petróleo a partir do extratante ácido graxo A e uma porcentagem de separação de níquel de 40%, como já foi dito. O comportamento do níquel não pôde ser observado, no caso do uso de extratante óleo de coco porque as concentrações de saída estavam abaixo do limite de detecção do equipamento de ICP.

A figura 5.3 mostra o gráfico com as eficiências de extração para petróleo e níquel, utilizando o ácido graxo A como extratante, diluído em QAV e relações orgânico/aquoso de 1/3, 1/6 e 1/2.

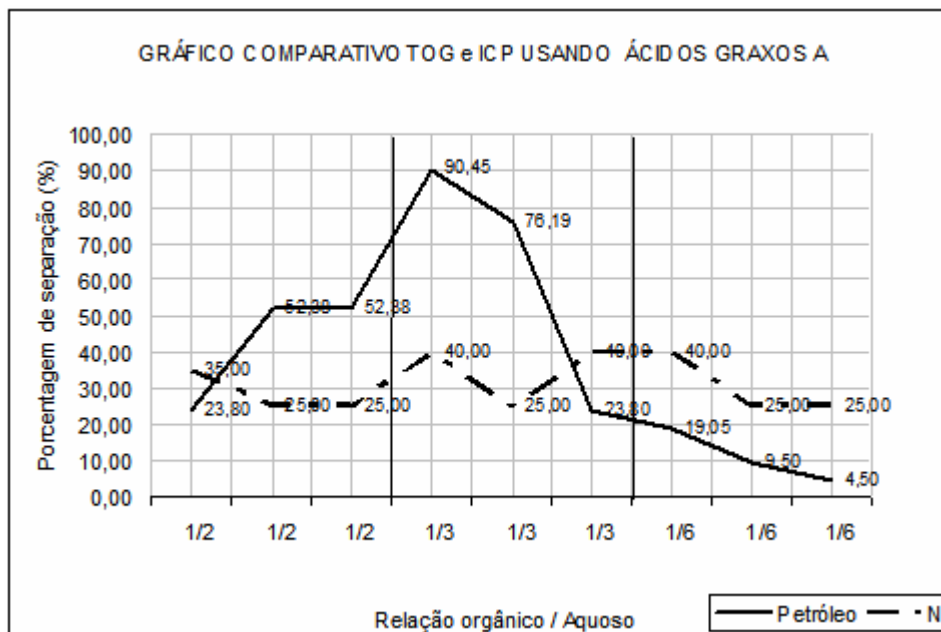


Figura 5.3 – Eficiência de extração para petróleo e níquel utilizando como extratante ácido graxo A.

A figura 5.3 acima mostra os percentuais de extração do níquel e do petróleo utilizando-se como extratante os ácidos graxos tipo A para uma relação O/A de 1/3. Os resultados são bastantes satisfatórios para o objetivo de separação simultânea de metais pesados e petróleo (40% de níquel e 90,45% de petróleo). Para relação orgânico/aquoso 1/2, a maior eficiência de separação para petróleo foi de 52,88% e 25,00% de níquel, ressaltando-se que há variações de extratante de 0,25%, 050% e 1,00% para cada relação orgânico/aquoso. Na relação O/A de 1/6, a maior eficiência de separação para o petróleo foi de 40,00% e 19,05% e Ni. Assim, observou-se que a adição de 0,25% de extratante ao QAV, foi favorável à extração para as relações O/A 1/3 e 1/6, diferente da relação 1/2.

A figura 5.4 mostra o gráfico da extração de petróleo usando o óleo de coco como extratante.

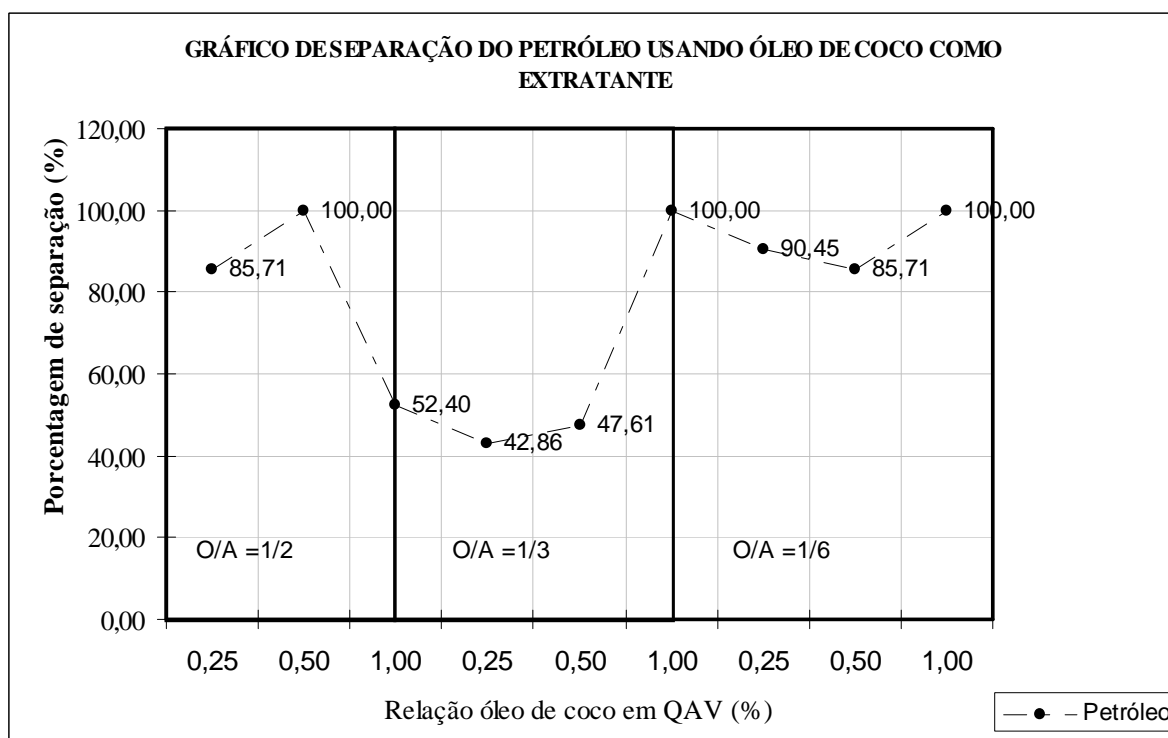


Figura 5.4 – Gráfico mostrando a extração do petróleo pelo extratante óleo de coco.

A figura 5.4 mostra a eficiência de separação do petróleo, a partir da utilização de óleo de coco como extratante. Como já foi visto na tabela 5.13, nos pontos em que a eficiência de separação foi 100% não foi detectado teor de petróleo na leitura de TOG. O gráfico mostra ainda a porcentagem de separação de 90,45% de petróleo, utilizando-se 0,25% V:V, na condição de 1/6 na relação orgânico/aquoso. O comportamento do níquel não pôde ser visualizado porque as concentrações de saída não foram detectadas pelo equipamento ICP. Um fator interessante é que o equipamento ICP conseguiu detectar a concentração de entrada de Ni, significando que houve extração nos testes (Tabela 5.13). A quantificação de extração é que não pôde ser feita. Apesar disso, foi necessária a realização de testes com esse extratante no equipamento MDIF.

5.5 - Resultados dos Testes de extração com o MDIF

Com base nos resultados obtidos nos testes de bancada, realizou-se um planejamento experimental considerando-se as variáveis: agitação (rpm), concentração de extratante (% volumétrica em QAV), vazão (L/h) e relação orgânico/aquoso (O/A, v:v). Foram realizados quinze testes, onde utilizou-se o extratante óleo de coco, que não requeria gastos com reagentes para extração dos seus constituintes, e, que demonstrava-se viável do ponto de

vista energético. Foi analisada a performance do MDIF na separação simultânea dos metais Cd, Pb, Ni e petróleo a partir da modificação das quatro variáveis relativas ao processo de separação. A amostra de água residual, contaminada com metais e petróleo, bem como o QAV, foram cedidos pela PETROBRAS. Esta amostragem traz valores reais, ou seja, com as quantidades de contaminações que ocorrem na indústria.

Na tabela 5.14, mostram-se as condições utilizadas para os ensaios com o MDIF. A concentração inicial de cada metal e de petróleo e, os valores de saída estão apresentados na tabela 5.15. As eficiências de separação obtidas para cada experimento estão na tabela 5.16. Foi adotada a aleatorização dos experimentos, que foram realizados em duplicata, para que a resposta não fosse afetada e para evitar confusões na avaliação dos resultados.

Tabela 5.14 – Condições utilizadas nos testes com o MDIF.

| <i>Ensaio</i> | <i>Agitação (rpm)</i> | <i>Concentração Extratante (% volúmica em QAV)</i> | <i>Vazão (L/h)</i> | <i>Relação O/A (v:v)</i> |
|---------------|---------------------------|--|------------------------|----------------------------------|
| 12 | 900 | 0,4 | 85 | 2/5 |
| 19 | 700 | 0,1 | 71 | 1/3 |
| 8 | 500 | 1,0 | 85 | 2/5 |
| 2 | 500 | 0,4 | 57 | 2/5 |
| 1 | 500 | 0,4 | 57 | 1/5 |
| 28 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 18 | 1100 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 13 | 900 | 1,0 | 57 | 1/5 |
| 27 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 5 | 500 | 1,0 | 57 | 1/5 |
| 4 | 500 | 0,4 | 85 | 2/5 |
| 31 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |
| 3 | 500 | 0,4 | 85 | 1/5 |
| 7 | 500 | 1,0 | 85 | 1/5 |
| 29 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 |

Tabela 5.15– Concentração de entrada do MDIF e de saída do MDIF para os metais e petróleo.

| <i>Ensaíos</i> | Concentração de Entrada (ppm) | | | | Concentração de Saída (ppm) | | | |
|----------------|-------------------------------|--------|--------|----------|-----------------------------|--------|--------|----------|
| | Cd | Pb | Ni | Petróleo | Cd | Pb | Ni | Petróleo |
| 12 | 0,0909 | 0,1680 | 0,0480 | 54 | 0,0161 | 0,0355 | 0,0165 | 12 |
| 19 | 0,0470 | 0,1240 | 0,0300 | 54 | 0,0270 | 0,0800 | 0,0240 | 16 |
| 8 | 0,0470 | 0,1240 | 0,0300 | 54 | 0,0271 | 0,0800 | 0,0185 | 17 |
| 2 | 0,0909 | 0,1680 | 0,0480 | 54 | 0,0183 | 0,0405 | 0,0180 | 19 |
| 1 | 0,0470 | 0,1240 | 0,0300 | 118,5 | 0,0129 | 0,0440 | 0,0135 | 25 |
| 28 (C) | 0,0470 | 0,1240 | 0,0300 | 118,5 | 0,0132 | 0,0415 | 0,0130 | 25 |
| 18 | 0,0470 | 0,1240 | 0,0300 | 118,5 | 0,0077 | 0,0285 | 0,0105 | 19 |
| 13 | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0028 | 0,0225 | 0,0000 | 26 |
| 27 (C) | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0022 | 0,0235 | 0,0000 | 13 |
| 5 | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0022 | 0,0275 | 0,0125 | 15 |
| 4 | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0023 | 0,0330 | 0,0000 | 13 |
| 31 (C) | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0022 | 0,0260 | 0,0170 | 12 |
| 3 | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0030 | 0,0355 | 0,0115 | 23 |
| 7 | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0020 | 0,0185 | 0,0055 | 10 |
| 29 (C) | 0,0690 | 0,1460 | 0,0390 | 74 | 0,0035 | 0,0360 | 0,1015 | 13 |

Tabela 5.16 – Eficiências de separação para o Cádmio, Chumbo, Níquel e petróleo.

| <i>Ensaíos</i> | <i>Agitação (rpm)</i> | <i>Concentração Extratante (% volúmica em QAV)</i> | <i>Vazão (L/h)</i> | <i>Relação O/A (v:v)</i> | <i>Eficiência de Extração(%)</i> | | | |
|----------------|---------------------------|--|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------|--------|----------|
| | | | | | Cd | Pb | Ni | Petróleo |
| 12 | 900 | 0,4 | 85 | 2/5 | 82,3 | 78,9 | 65,6 | 77,8 |
| 19 | 700 | 0,1 | 71 | 1/3 | 42,6 | 35,5 | 20,0 | 70,8 |
| 8 | 500 | 1,0 | 85 | 2/5 | 42,4 | 35,5 | 38,3 | 69,0 |
| 2 | 500 | 0,4 | 57 | 2/5 | 79,9 | 75,9 | 62,5 | 65,7 |
| 1 | 500 | 0,4 | 57 | 1/5 | 72,7 | 64,5 | 55,0 | 79,3 |
| 28 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 | 72,0 | 66,5 | 56,7 | 78,7 |
| 18 | 1100 | 0,7 | 71 | 1/3 | 83,6 | 77,0 | 65,0 | 84,0 |
| 13 | 900 | 1,0 | 57 | 1/5 | 96,0 | 84,6 | 100,0 | 65,5 |
| 27 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 | 96,8 | 83,9 | 100,0 | 82,8 |
| 5 | 500 | 1,0 | 57 | 1/5 | 96,9 | 81,2 | 67,9 | 80,4 |
| 4 | 500 | 0,4 | 85 | 2/5 | 96,7 | 77,4 | 100,0 | 82,4 |
| 31 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 | 96,9 | 82,2 | 56,4 | 83,4 |
| 3 | 500 | 0,4 | 85 | 1/5 | 95,7 | 75,7 | 70,5 | 68,6 |
| 7 | 500 | 1,0 | 85 | 1/5 | 97,1 | 87,3 | 85,9 | 86,1 |
| 29 (C) | 700 | 0,7 | 71 | 1/3 | 95,0 | 75,3 | -160,3 | 82,4 |

Na figura 5.5, onde a numeração inicial se refere aos números dos testes experimentais, mostra-se que, em relação à extração de metais, a separação do metal cádmio foi melhor que a do Pb e Ni, sob quase todas as condições operacionais do MDIF, e que nas condições dos testes 2, 13, 27, 5, 4, 31, 3, 7 e 29 a eficiência de separação deste metal foi superior à do petróleo. A eficiência de separação para o chumbo e o níquel seguiu a tendência do cádmio, mas em determinados pontos, como nos testes 13, 27 e 4 há uma eficiência máxima para o níquel, que pode ter sido ocasionada pela não homogeneidade da água produzida, segundo Lima (1996), acarretando uma leitura de ponto na saída, onde não foi detectado o metal.

A boa eficiência para separação do petróleo ocorre em quase todas as condições estudadas, em pontos como os testes 2, e 3 (Figura 5.5) as eficiências de separação são melhores para o cádmio e o chumbo. Porém o objeto de estudo é a separação simultânea dos metais e do petróleo, assim, pode-se verificar que para as condições dos testes 19 e 8 (Figura 5.5) tem-se uma baixa eficiência de separação de metais, mesmo assim, ainda observa-se que há uma performance considerável para a separação de petróleo (entre 65,7% e 77,8%).

As condições operacionais para os testes 1, 28 e 18, 27 e 31 (Figura 5.5) apresentaram os melhores resultados de eficiência de separação simultânea. Nesses testes, foram observados que houve uma agitação de média a alta (700 – 1100rpm), concentração de extratante alta (0,7 em sua maioria), vazões de média a alta (57 – 71L/h) e as relações O/A (1/3, na sua maioria). Porém no teste 18, com uma agitação de 1100 rpm, concentração de extratante de 0,7 % v:v em QAV, vazão de 71L/h e uma relação orgânico/aquoso de 1/3, resultou a melhor eficiência de separação do planejamento experimental.

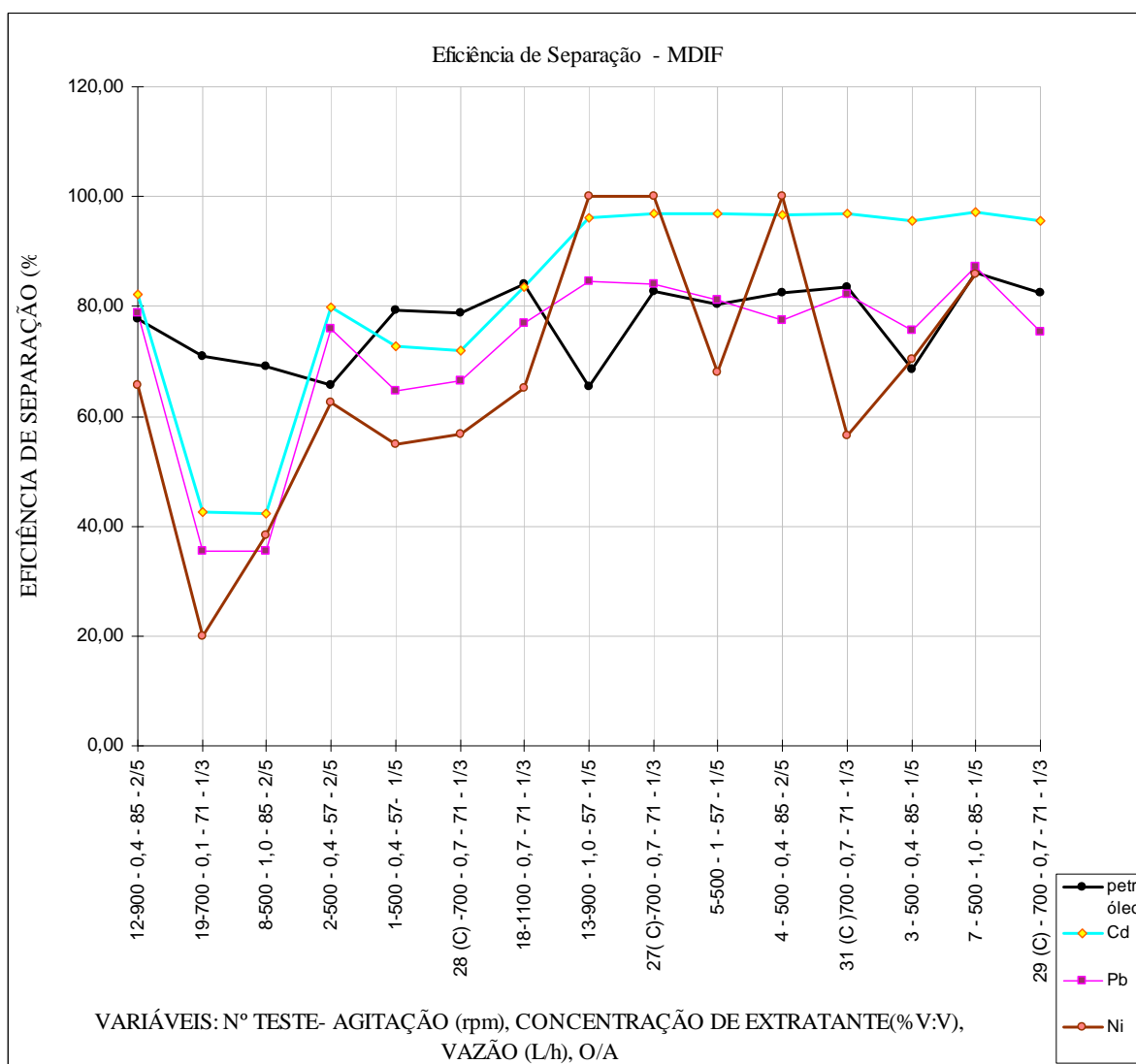


Figura 5.5 – Gráfico mostrando comportamento de extração pra o metais e petróleo segundo alternância de variáveis

Na figura 5.6, no gráfico de ponto central do planejamento experimental, são apresentadas as eficiências de extração de Cd, Pb, Ni e petróleo, em função das variáveis agitação, concentração de extratante, vazão e relação orgânico/aquoso, segundo as mesmas condições. É confirmado o fato de que o aparelho demonstrou melhor performance de extração do cádmio em relação ao chumbo e níquel e que nos testes 27, 29 e 31, extraiu mais metais que petróleo. O chumbo apresentou resultados de regularidade e conclui-se que o níquel variou bastante com uma tendência de extração em uma escala menor que os outros

metais. Relacionando-se ao trabalho de Santana, 2008, utilizando-se óleo de coco, babaçu e pequi como extratantes, não obteve-se êxito de separação dos metais chumbo, níquel e cádmio; esta só foi observada quando da utilização da massa de ácidos carboxílicos do óleo de coco demonstrando as seguintes porcentagens de separação: 92% para chumbo, 69% para Cd e 8% de Ni. Importante ressaltar que foram utilizadas soluções sintéticas em bancada e que, no atual trabalho, não foram testados no aparelho MDIF os ácidos derivados do óleo de coco. Além disso, foram realizadas análises de ICP no presente trabalho, diferentemente de Santana, 2008, que analisou os metais por espectrômetro de absorção atômica. Assim, a porcentagem de separação para cádmio neste trabalho foi superior ao chumbo para toda faixa estudada.

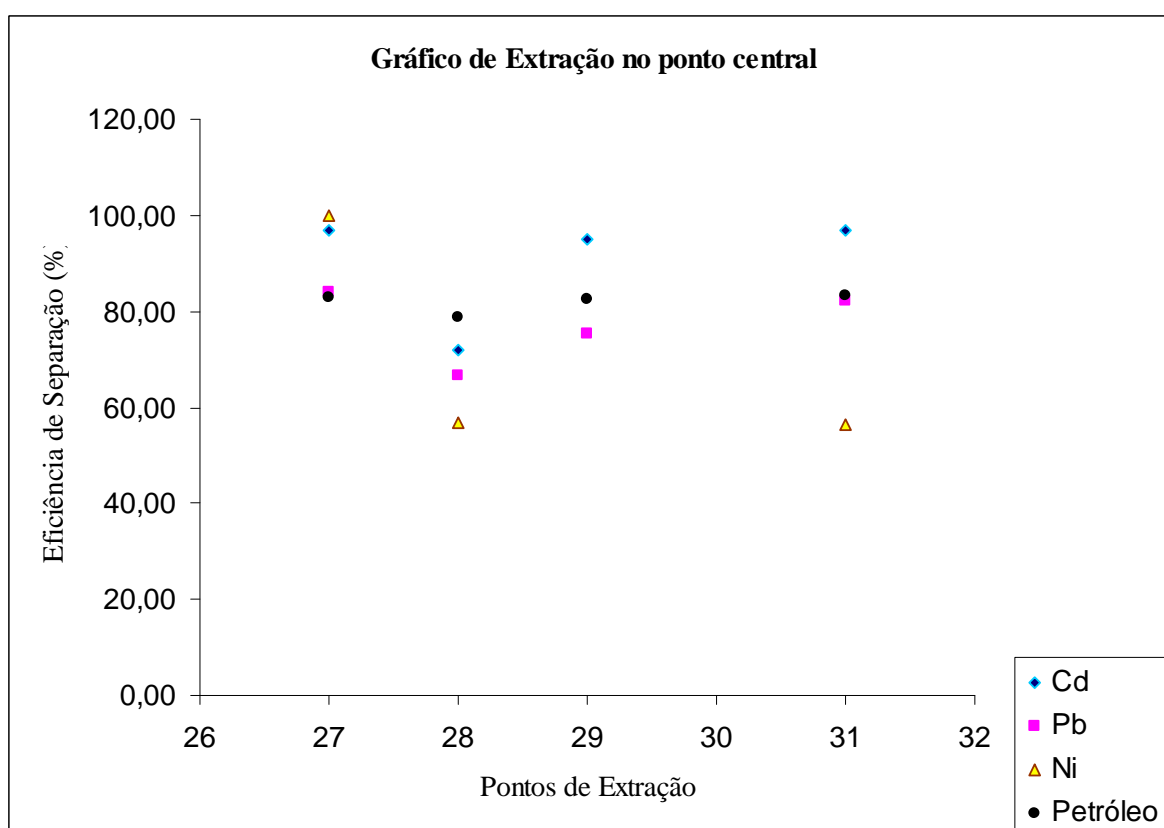


Figura 5.6 – Eficiência de extração para os metais e petróleo segundo às mesmas condições

A eficiência do processo, segundo Hadjiev & Kuychoukov (1989), ocorre em função da maior transferência de massa na câmara de mistura e da separação realizada na câmara de decantação. Assim, o estudo da variável agitação é bastante importante porque mostra a influência global no processo de extração.

Na figura 5.8, gráfico de eficiência X agitação, observa-se que com o aumento da agitação (700 -1100 rpm), aumenta-se a eficiência de separação simultânea de metais e petróleo. Este fator aumenta a quantidade de gotas de um menor diâmetro, aumentando-se a área interfacial e promovendo uma maior transferência de massa. A variável tem influência tanto na solubilização do petróleo no QAV, quanto na complexação metálica provocada pelo extratante óleo de coco. Observa-se que nos experimentos 19 e 8 (Figura 5.6), onde a performance do aparelho não é boa, baixas rotações são encontradas (500 rpm na maioria). Nesses pontos, a extração dos metais é bem menos eficiente que a separação do petróleo. Isso provavelmente ocorre porque baixas agitações provoca a formação de gotas maiores através do prato perfurado, diminuindo a área interfacial e conseqüentemente diminuindo a eficiência de separação.

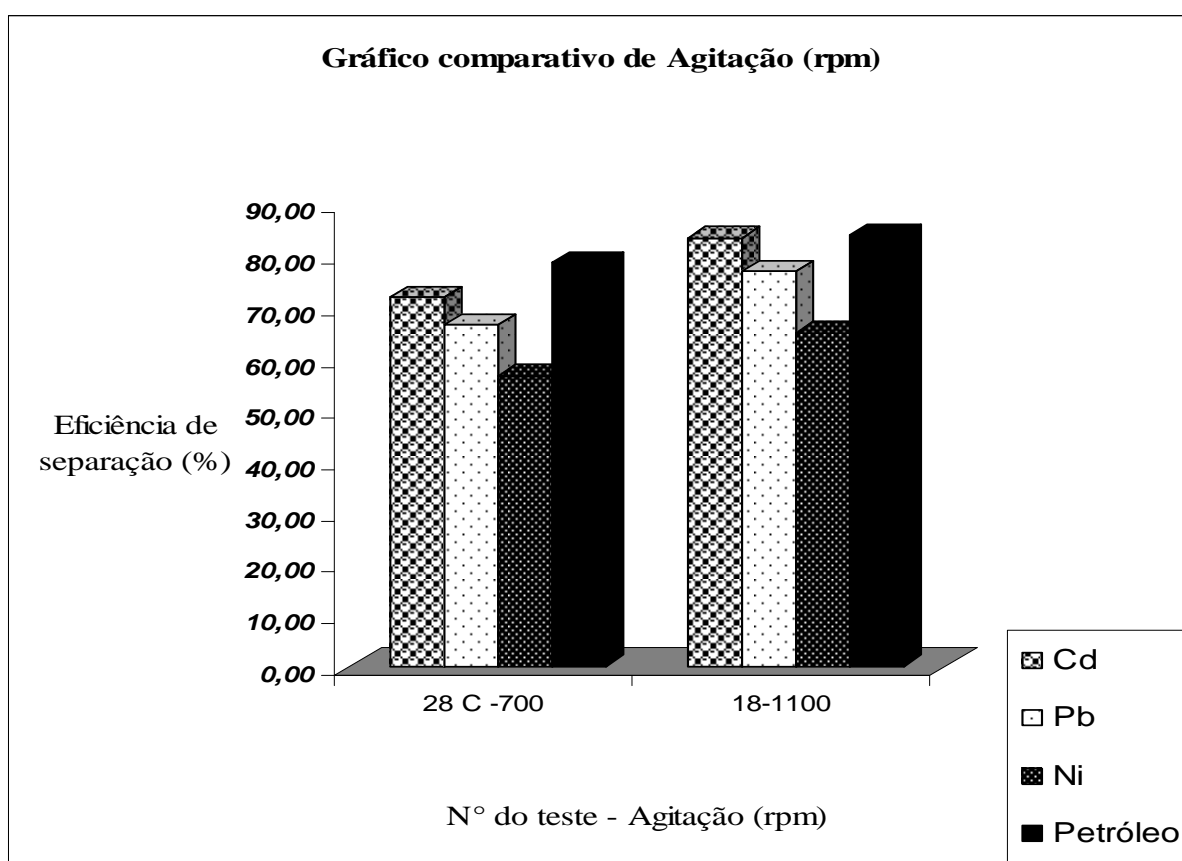


Figura 5.7 – Gráfico comparativo de eficiência de separação x agitação

A figura 5.7 mostra que tanto em 700rpm quanto em 1100 rpm houve melhor resultado de extração para o petróleo. Demonstra ainda que para cada metal isoladamente,

aumentou-se a eficiência de separação com o aumento da agitação. Outra consideração é que o cádmio apresentou melhor eficiência dentre os metais e que na agitação de 1100rpm teve separação similar ao petróleo.

Pela figura 5.8, gráfico em colunas, verifica-se que sob as mesmas condições, especialmente a altas vazões, o aumento de extratante na fase orgânica aumenta a eficiência de separação, sobretudo numa relação orgânico/aquoso de 1/3 e a uma agitação intensa (1100 rpm). Uma baixa concentração de extratante e uma agitação baixa resultaram em uma baixa eficiência de separação como visto nos pontos 19 e 3 (Figura 5.5).

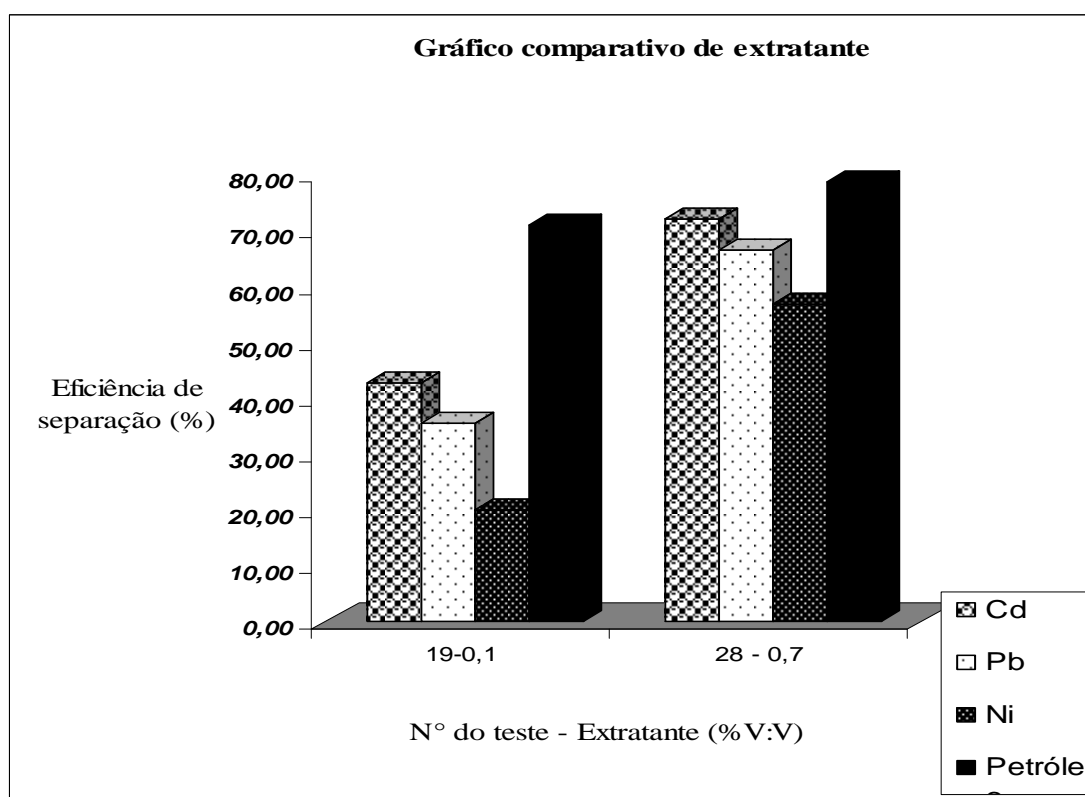


Figura 5.8 – Gráfico comparativo eficiência de separação x Concentração de extratante

No gráfico da figura 5.8, além do aumento de extratante fazer aumentar a extração simultânea de metais e petróleo, cada metal, analisado isoladamente, tem sua eficiência de extração aumentada quando o aparelho é submetido à altas vazões e agitação. Mais uma vez o petróleo apresentou uma extração considerável, provavelmente por causa da natureza física da transferência de massa para este contaminante, não dependendo de reação química como no caso dos metais. A explicação deste evento pode estar relacionada com a quantidade considerável de ácido láurico no óleo de coco (C12), demonstrando

quimicamente grande afinidade pelo QAV, de mesma cadeia carbônica, comprovadamente eficiente na separação de petróleo em trabalhos anteriores (Fernandes Jr 2006) e que traz em sua composição ácidos carboxílicos que reagem com os metais. Dessa forma, quanto maior a quantidade de extratante, maior a eficiência de separação simultânea de metais pesados e petróleo, principalmente a altas agitações que promovem uma maior área interfacial de contato.

Na figura 5.9, o gráfico demonstra que o aumento da vazão aumenta a eficiência de separação do petróleo e dos metais. A vazão está relacionada com o tamanho das gotas transportadoras geradas no prato perfurado. Uma vazão relativamente mais alta proporciona gotas menores e com distribuição de tamanho mais uniforme. Comparando-se os ensaios 2 e 4 (Figura 5.5) cujas vazões são 57 e 85 L/h respectivamente, observa-se uma maior eficiência de separação tanto para petróleo quanto para os metais pesados estudados.

Do ponto de vista industrial a operação em altas vazões é interessante uma vez que se pode processar um determinado volume de água produzida em menos tempo.

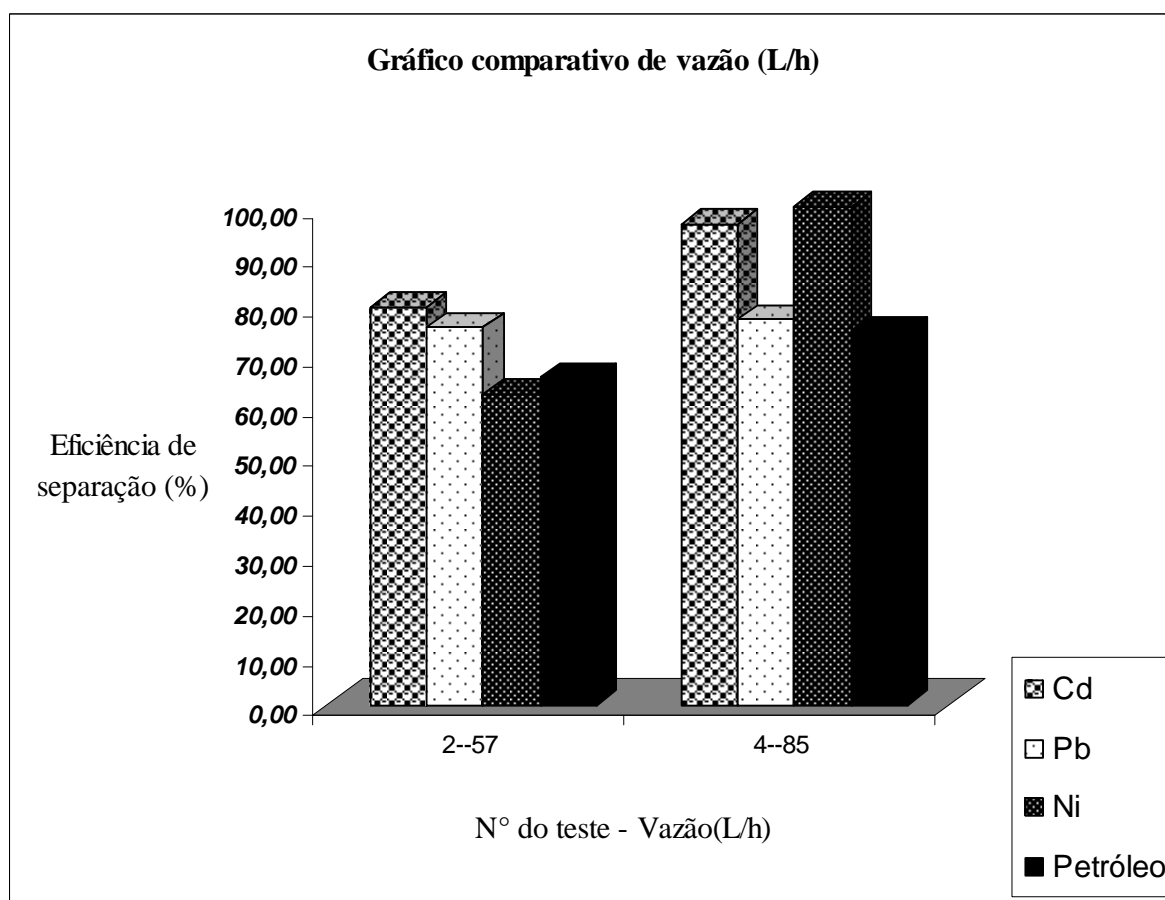


Figura 5.9 – Gráfico comparativo eficiência de separação x vazão

Uma maior relação orgânico/aquoso gera gotas transportadoras mais carregadas em gotas transportadas. Este fato possibilita um aumento de coalescência entre estas gotas o que facilita a sua separação da gota transportadora e conseqüentemente favorece à uma melhor eficiência de separação. Assim, os melhores resultados de separação simultânea foram observados para relação O/A igual a 1/3 (conforme pode ser observado na Tabela 5.16). O teste de número 19 apesar de apresentar a relação O/A de 1/3 apresentou uma eficiência de extração relativamente baixa (cf. Tab. 5.16). Este fato pode ser explicado pela pouca quantidade de extratante diluído em QAV 0,1% v:v. Em alguns casos a relação 1/5 mostrou uma boa eficiência, como nos pontos 1 e 5 (Figura 5.5). Isso pode ser explicado pela baixa vazão, baixa relação O/A e menor agitação, conforme a tabela 5.16. Houve pior performance para fração de 2/5, como visto nos pontos 8 e 2 (Figura 5.5).

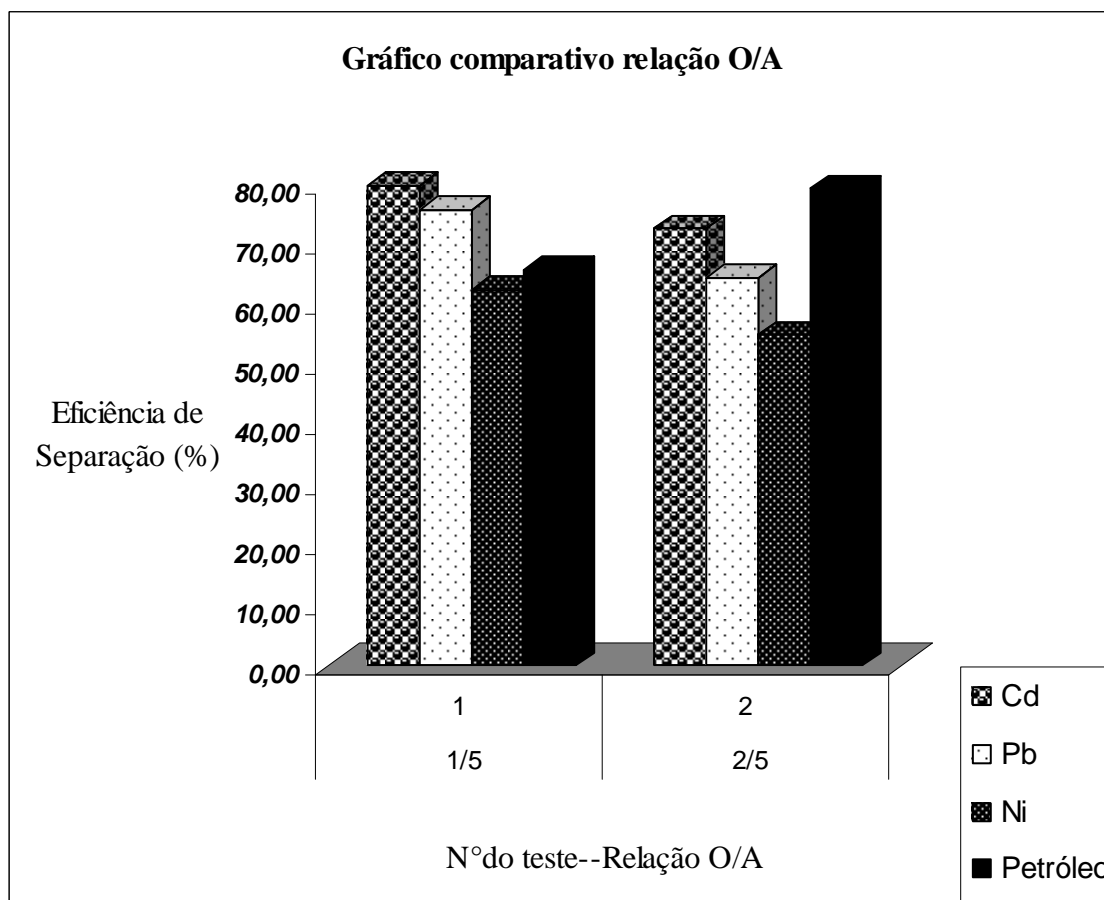


Figura 5.10 – Gráfico comparativo eficiência de separação x relação O/A

No gráfico da Figura 5.10 comparam-se as relações O/A de 1/5 e 2/5. Observa-se que houve um decréscimo na eficiência de separação dos metais estudados. Por outro lado, a separação de petróleo cuja transferência para a fase orgânica é de natureza física não foi afetada pelo aumento da relação O/A. Pelo contrário, há uma nítida tendência de aumento nesta última condição. Na análise global dos resultados pode-se propor para os ensaios industriais as condições operacionais determinadas para realização do ensaio 31C ou seja: uma relação orgânico aquoso de 1/3, vazão correspondente a 71 L/h, agitação de 700 rpm e concentração de extratante em QAV de 0,7% v:v. Nestas condições obteve-se uma eficiência de separação de petróleo de 83,4% e uma extração dos metais Pb, Cd e Ni de 96,9, 82,2 e 56,4, respectivamente (Tabela 5.16). No trabalho de Santana, 2008, os valores obtidos com a utilização de ácidos graxos derivados do óleo de coco foram: 92% para chumbo, 69% para Cd e 8% de Ni.

CAPÍTULO 6

Conclusões

6 – CONCLUSÕES

As conclusões relativas ao trabalho foram:

1. Dentre as rotas de extração estudadas concluiu-se que os ácidos graxos obtidos pela hidrólise alcalina e pela hidrólise ácida apresentavam características que se adequavam aos objetivos do trabalho: melhor eficiência de extração, alto índice de acidez ($>160\text{mg KOH}$) e alta porcentagem de ácido láurico obtido das hidrólises ($>80\%$) em relação à análise da porcentagem de ácido láurico no óleo de coco *in natura*, mostrada a partir dos resultados de cromatografia. O método Folch não apresentou bons resultados, pois sua eficiência de extração, quando comparada às das hidrólises foi menor.
2. Os altos índices de acidez calculados nas hidrólises alcalina e ácida confirmam a boa eficiência do processo de isolamento dos ácidos graxos e a confirmação da repetitividade e reprodutibilidade do processo está expressa nos resultados de cromatografia.
3. O uso dos ácidos graxos da hidrólise alcalina e do óleo de coco *in natura* como extratantes nos testes de bancada foi seletiva, pois os reagentes da hidrólise ácida eram de difícil manuseio e houve necessidade de se testar o óleo de coco como extratante, por este apresentar uma maior viabilidade econômica e possibilidade de uso na indústria.
4. A utilização do extratante ácido graxo obtido da hidrólise alcalina mostrou que houve uma porcentagem de extração favorável ao metal níquel (40,00%) e ao petróleo (90,45%), numa relação orgânico aquoso de 1/3, com uma porcentagem de 0,25% de extratante em QAV. Concluiu-se também que nas condições operacionais de bancada, o óleo de coco separou petróleo (aproximadamente 43,00%) nas mesmas condições onde houve boa separação com os ácidos graxos da hidrólise alcalina; e não houve como avaliar a extração de metais porque as concentrações dos metais estavam abaixo do limite de detecção do ICP para os valores de entrada, no caso de cádmio e chumbo, e de saída, no caso do níquel. A conclusão mais importante nessa etapa do trabalho é que o extratante óleo de coco e/ou seus constituintes, juntamente com o QAV, sob algumas condições, separavam petróleo e metais pesados de maneira simultânea.

5. Escolheu-se o uso do óleo de coco como extratante para os ensaios com o MDIF devido aos bons resultados de caracterização através de cromatografia e por causa da sua viabilidade econômica. Pode-se confirmar que o aparelho denominado MDIF separa simultaneamente metais pesados e petróleo, segundo algumas condições de operação, utilizando-se o óleo de coco como extratante.

6. O melhor resultado de eficiência de separação de metais e petróleo no MDIF ocorreu sob uma agitação de 1100rpm, uma concentração de extratante de 1,0 % em QAV (v:v), uma vazão de 71/h e relação orgânico aquoso de 1/3. Porém, para aplicabilidade industrial sugere-se uso de uma rotação de 700 rpm para evitar possíveis arrastes de orgânico ocasionados por uma agitação excessiva.

7. As melhores porcentagens de eficiência de extração obtidas foram 96,9 % para Cd, 82,2% para Pb, 56,4% para Ni e 83,4% para petróleo para uma rotação de 700rpm.

8. Observou-se que quando há uma diminuição da agitação e da concentração de extratante há uma baixa eficiência de extração. Em relação ao aumento da vazão, há um aumento na eficiência de extração ocasionada pela geração de gotas menores e uniformemente distribuídas. Observa-se uma maior eficiência de separação tanto para petróleo quanto para os metais pesados estudados.

9. Na melhor condição de separação o petróleo apresenta na saída 19 ppm e os metais Cd 0,0077ppm; Pb 0,0285ppm; Ni 0,0105ppm de concentração. Todas as concentrações estão dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução n. 357) e o fato das concentrações iniciais dos metais estarem dentro destes limites pode ser a sazonalidade para as águas residuais de Guamaré, que variam muito e, em determinados períodos, mostram concentrações bem acima dos limites estabelecidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7 . Referências Bibliográficas

ANGELOVA, V.; ITCHEVA, L.; MAREVA, S. T. Extraction of metals with fatty acids. (translated title), *Khimia e industria*.154 (1981)

BALACHANDRAN, F. M.; ARUMUGHAN, C.; MATHEW, A. G. Distribution of major chemical constituents and fatty acids in different regions of coconut endosperm. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, 62(11): 1583-6, 1985.

BARROS Jr., L. M. *Biosorção de Metais Pesados Presentes em Águas de Produção da Indústria do Petróleo*. Dissertação de Mestrado Programa de Pós-Graduação em Engenharia indústria do petróleo. Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN/Brasil, 2001.

BEZERRA, M. A. S. *Desenvolvimento de um destilador solar para tratamento de águas de produção de petróleo com vistas a sua utilização na agricultura e geração de vapor*. 2004. 100f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

BIFFEN, F. M. *Ind. Chem. Anal. Educ.*, 6, 169, 1934.

BONAPARTE, 2006. Curso de lipídios. Site: <http://www.cursofiq.com.br/tobiasbarreto.ppt>. Acesso em 02 / 06/ 2008.

BRASILEIRO, I. M. N.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI E. B. e TONHOLO J. :Eletrooxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo. 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. **Trabalho Técnico**. outubro/2005, Salvador/BA.

CAMPELO, R. C. *Estudo da eficiência de um misturador-decantador à inversão de fases utilizando redes neurais*. 2005. 61f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

CHAVES, M. H. et al. Apostila de Química Orgânica Experimental. P33-34., 2003.

CHIAVENATO, M. C. et al. *Considerações sobre a hidrodinâmica de um novo separador aplicado ao tratamento de águas produzidas*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 1, novembro/2001, Natal-RN. **Anais resumos**, V. 1, p. 220.

CHIAVENATO, M. C. Utilização de um novo design de mixer-settler à inversão de fases para tratamento de dispersões e/ou emulsões do tipo óleo bruto/água de formação. 1999. 146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

CONAMA 357, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio-Ambiente) Nº 357, de 17 de março de 2005, Disponível em :<[http:// www.gov.br/port/conama/res/res_05/res_35705.pdf](http://www.gov.br/port/conama/res/res_05/res_35705.pdf)> acesso e. 20/04/2008.

COULSON, J. M. ; RICHARDSON, J. F. *Tecnologia Química: operações unitárias*. Trad. C.R. Carlos. 2.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968.(V.II).

COX, M.; FLETT, D. S. **Metal extractant chemistry**. In: HANDBOOK of solvent extraction. NwYork: J. Willey, 1983.p 53-89.

ESTEVES L. (1995). *Metodologia Padrão Alemã para análise de Gorduras e Outros Lipídeos* . Campinas : UNICAMP/ FEA/ LABORATÓRIO DE ÓLEOS E GORDURAS. Não paginado.

FERNANDES JR, W. E. *Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo*. 2002. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

FERNANDES JR, W. E. *Projeto e Operação em Escala Semi-Industrial de um Equipamento para Tratamento de Águas Produzidas na Indústria do Petróleo Utilizando Nova Tecnologia: Misturador-Decantador à Inversão de Fases (MDIF)*. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

FERNANDES JR. *et al.*, Considerações sobre a hidrodinâmica de um novo separador líquido-líquido aplicado ao tratamento de águas contaminadas com óleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ, 15, setembro/2004, Curitiba-PR. **Anais resumos**, cd.

FERNANDES, Luís Antônio Galhego. *Ensaio experimental com misturadores estáticos*. 2005. *F391e*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Desenvolvimento de processos químicos, Faculdade de engenharia química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

FLETT, D. S.; JAYCOCK, M. J. Ion exchange and solvent extraction – A series of advances (e.d. Marinsky, J. A. and Marcus, Y.), Marcel Dekker, New York, V. 3. p. 1-50. 1973.

FOLCH, J.; LEES, M.; STANLEY, G. H. S. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 226, n. 1, p. 497-509, 1957

GINDIN, L. M.; BOBIKOV, P. I.; PATJUKOV, G. M. et al. Separation of metals using exchange extraction with carboxylic acids.(translated title) Ekstrakzia-vip. 2 Gosatomizdat, 87.1962.

HADJIEV, D. A new extractant for wastewaters treatment. Environmental Chemical Engineering, p.810-813. World congress III of chemical engineering, Tokio, 1986.

HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, G. A separator for liquid-liquid dispersions. *The chemical engineering journal*, n.41, p. 113-116, 1989.

HADJIEV, D.; AURELLE, Y. Phase inversion: a method for separation of fine liquid-liquid dispersions. *The chemical engineering journal*. n.58, p. 45-51, 1995.

HARVEY, B. G.; HEAL, H. G.; MADDOCK, A. G.; ROWLEY, E. L. J. Chem. Soc., (1947).1010.

JACKSON, E. Hydrometallurgical extraction and reclamation. Southampton: Ellis Horwood series in industrial metals, 1986.

JOHNSTON, P.V. (1971) Basic Lipid Methodology. Special publication 19 – College of Agriculture University of Illinois Urbana – Champaign.

KEENAN M. J.; KREVALIS, M. A. Carboxylic acids. In: ENCICLOPEDIA f chemical technology. 4th ed. New York: J. wiley, 1992. v.5, p.147-206.

KOPATCH, S.; SHANTULIA, Y. A. Extration of Co (II) with a misture of fatty acids Neorg.khim., 23, 468, 1978.

KYUCHOUKOV, G.; HADJIEV, D.; BOYADZHIEV, L. Removal of heavy metal ions from Industrial wastewaters. Chem. Eng. Commun. 17,219-225,1982.

LIMA, A. F. *Caracterização e estudo da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte*. 1996. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

MAZZANI, B. *Plantas Oleaginosas*. Barcelona: Ed. Salvat. 1963

MEDEIROS, G. *Projeto e construção de um protótipo de misturador- decantador à inversão de fases visando aplicação industrial*. 2008. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

MORAES, N. A. *Estudo da hidrodinâmica de um novo separador líquido-líquido: aplicação ao sistema óleo-bruto / água produzida*. 2005. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

MORETTO, E.; ALVES F. R. A. **Óleos e gorduras vegetais**: Processamento e análise. Florianópolis:Ed. UFSC, 1986. 178p.

MORRISON, R T. E, BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 5 ed. Lisboa: Fundação C Gulbekian, 1976 1394 p.

MOTHÉ, G. *Extração de Lipídeos da Caracterização de Castanha de caju com CO₂ supercrítica*. Maio , 2005.

MOURA, M. C. P. A. *Superfície para Remoção de íons Metálicos*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN/Brasil, 2001.

OLIVEIRA, N. S. *Estudo da hidrodinâmica de uma coluna de extração kühni* . 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte-MG.

PARK J. K et al, *Extração Mecânica de Óleo de Amendoim para a Produção de Biodiesel*. Faculdade de Engenharia Agrícola - FEAGRI, UNICAMP, 2007.

PAULO, J. B. A. et al. *Desempenho de um novo tipo de mixer-settler na extração de cobre*. In: CONGRESSO ÍTALO-BRASILIANO D'INGEGNERIA MINERARIA, 3, setembro/1994, Verona-Italia. **Trabalhos Técnicos**, p. 156-160.

PAULO, J. B. A.; HADJIEV, D.; GOURDON, C. *Utilização de LIX 984 na extração de cobre através de um novo design de mixer-settler*. In: CONGRESSO ÍTALO-BRASILIANO D'INGEGNERIA MINERARIA, 4, Canela-RS, setembro/1996. **Trabalhos Técnicos**, p. 531-535.

PAULO, J.B.A.; LEITE, J. Y. P. Using LIX-984 and vegetable oils for copper extration. th ANNUAL HYDROMETALURGICAL MEETING, pp. 305-Solid/Liquid Separation, 29 314, 1999.

PAULO, et al. *Medida de tamanho e distribuição de gotas em novo designe de extrator líquido-líquido*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METROLOGIA, 3, setembro/2003, Recife/PE. **Trabalhos Técnicos**.

PERRUT, M.; LOUTATY, R. Drop size in a liquid-liquid dispersions: formation in jet break-up. **The chemical engineering journal**. n.3, p.286-293, 1972.

RICE, N. M. **Recente developments and potencial uses for carboxylic acids extractants** – A review. Hydrometallurgy. 3, 111-133, 1978.

SANTANA, D. C. e PAULO J B. A. Extração de metais pesados a partir de águas produzidas na indústria do petróleo utilizando derivados de óleo vegetal como extratante. **Boletim Técnico da Produção de petróleo, Rio de Janeiro – vol 2, nº 2, p 247-260. 2007.**

SANTANA, D. C. *Extração de Metais Pesados de Efluentes da Indústria do Petróleo utilizando derivados de óleo vegetal como extratante*. 2008 161f. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal –RN.

SINGH, D. K.; SINGH, H.; MATHUR, J. N. Extraction of rare earths and yttrium with high . Hydrometallurgy. 81 (2006) 174–181 molecular weight carboxylic acids

SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica, Rio de Janeiro, LCT, 1983. v.3.

TRAMBOUZE, P.; van LANDEGHEM, H.; WANQUIER, J-P. **Les réacteurs chimiques:** conception, calcul, mise en oeuvre. Ed. Technip, Publ. de l'Institut Français du Pétrole, 1984.

TRINDADE, M. E. J. Saponificação assistida por forno de microondas doméstico. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte-Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa – PB (2007).

VIANA, P. R. M.; ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. Adsorção de coletores aniônicos em silicatos. REM : Revista da Escola de Minas, Ouro Preto v.58, n.3,p207-212, jul/set 2005.

VOGELPOHL, A., KORCH, J., *A Distributor for Liquid-Liquid Extraction Columns*. ISEC Johannesburg. 2002. **Trabalhos Técnicos**. p. 1364-1369.

ANEXOS
